

PCT/JP2004/005877

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

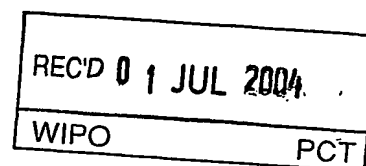
23. 4. 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 4 月 2 5 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 1 2 2 6 2 9
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 1 2 2 6 2 9]



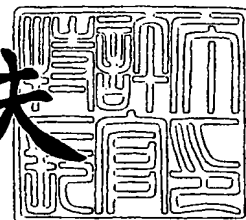
出 願 人 独立行政法人情報通信研究機構
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 6 月 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 4 8 1 6 5

【書類名】 特許願
【整理番号】 CRL-03-42
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08F 2/50

【発明者】

【住所又は居所】 東京都小金井市貫井北町 4 丁目 2 番 1 号 独立行政法人
通信総合研究所内

【氏名】 大友 明

【発明者】

【住所又は居所】 東京都小金井市貫井北町 4 丁目 2 番 1 号 独立行政法人
通信総合研究所内

【氏名】 古海 誓一

【発明者】

【住所又は居所】 東京都小金井市貫井北町 4 丁目 2 番 1 号 独立行政法人
通信総合研究所内

【氏名】 鈴木 仁

【発明者】

【住所又は居所】 東京都小金井市貫井北町 4 丁目 2 番 1 号 独立行政法人
通信総合研究所内

【氏名】 三木 秀樹

【発明者】

【住所又は居所】 東京都小金井市貫井北町 4 丁目 2 番 1 号 独立行政法人
通信総合研究所内

【氏名】 益子 信郎

【特許出願人】

【識別番号】 301022471

【氏名又は名称】 独立行政法人通信総合研究所

【代理人】

【識別番号】 100085419

【弁理士】

【氏名又は名称】 大垣 孝

【その他】 国等以外のすべての者の持ち分の割合 0 / 1 0 0

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0215485

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 分子結合方法及び分子結合装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体に固定されている中間励起媒体に対し外部エネルギーを供給して、前記中間励起媒体を励起させることにより、前記励起された中間励起媒体の周辺にある結合性残基を有する第 1 の分子と該第 1 の分子と結合されるべき被結合対象物とを結合させることを特徴とする分子結合方法。

【請求項 2】 請求項 1 に記載の分子結合方法において、前記結合を、前記第 1 の分子及び前記被結合対象物の双方またはいずれか一方を、固定部材に固定しておいて行うことを特徴とする分子結合方法。

【請求項 3】 請求項 2 に記載の分子結合方法において、前記結合を、前記固定部材に対して前記支持体を、前記結合が実現できる程度の精度で位置決めして行うことを特徴とする分子結合方法。

【請求項 4】 請求項 3 に記載の分子結合方法において、前記結合を、前記精度を 1 nm 以下で行うことを特徴とする分子結合方法。

【請求項 5】 請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の分子結合方法において、前記結合は、前記励起された中間励起媒体から前記第 1 の分子へ移動する結合用エネルギーによって行われることを特徴とする分子結合方法。

【請求項 6】 請求項 5 に記載の分子結合方法において、前記中間励起媒体から前記第 1 の分子への結合用エネルギーの移動を、励起三重項エネルギー移動で行うことを特徴とする分子結合方法。

【請求項 7】 請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の分子結合方法において、前記結合は、前記励起された中間励起媒体と前記第 1 の分子との間の電子の移動に起因して行われることを特徴とする分子結合方法。

【請求項 8】 請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の分子結合方法において、前記外部エネルギーの供給は、光、電子又はイオンを前記中間励起媒体に供給して行うことを特徴とする分子結合方法。

【請求項 9】 請求項 8 に記載の分子結合方法において、前記中間励起媒体が光増感分子である場合には、前記外部エネルギーを、前記光の照射によって供

給することを特徴とする分子結合方法。

【請求項 10】 請求項 9 に記載の分子結合方法において、前記光増感分子として、N-アセチル-4-ニトロ-1-ナフチルアミン誘導体を用いることを特徴とする分子結合方法。

【請求項 11】 請求項 7 に記載の分子結合方法において、前記中間励起媒体が光触媒である場合には、前記外部エネルギーを前記光の照射によって供給することを特徴とする分子結合方法。

【請求項 12】 請求項 11 に記載の分子結合方法において、前記光触媒として、二酸化チタンを用いることを特徴とする分子結合方法。

【請求項 13】 請求項 1 から 12 のいずれか一項に記載の分子結合方法において、前記被結合対象物として、結合性残基を有する第 2 の分子を用いることを特徴とする分子結合方法。

【請求項 14】 請求項 1 から 12 のいずれか一項に記載の分子結合方法において、前記被結合対象物として、分子以外の物体を用いることを特徴とする分子結合方法。

【請求項 15】 支持体と、
該支持体に固定されている中間励起媒体と、
該中間励起媒体を励起させることにより、該励起された中間励起媒体の周辺にある結合性残基を有する第 1 の分子と該第 1 の分子と結合されるべき被結合対象物とを結合させるための外部エネルギーを、前記中間励起媒体に供給する外部エネルギー供給源と
を具備していることを特徴とする分子結合装置。

【請求項 16】 請求項 15 に記載の分子結合装置において、前記第 1 の分子及び前記被結合対象物の双方またはいずれか一方は、固定部材に固定されていることを特徴とする分子結合装置。

【請求項 17】 請求項 16 に記載の分子結合装置において、前記支持体は、前記固定部材に対し、前記結合が実現できる程度の精度で位置決めされていることを特徴とする分子結合装置。

【請求項 18】 請求項 17 に記載の分子結合装置において、前記精度は、

1 nm以下であることを特徴とする分子結合装置。

【請求項 19】 請求項 15 から 18 のいずれか一項に記載の分子結合装置において、前記励起された中間励起媒体は、該励起された中間励起媒体から前記第 1 の分子へ移動して前記結合を行わせる、結合用エネルギーを発生することを特徴とする分子結合装置。

【請求項 20】 請求項 15 から 18 のいずれか一項に記載の分子結合装置において、前記励起された中間励起媒体は、該励起された中間励起媒体と前記第 1 の分子との間で電子移動を行い、前記結合を行わせることを特徴とする分子結合装置。

【請求項 21】 請求項 15 から 20 のいずれか一項に記載の分子結合装置において、前記外部エネルギーは、光、電子又はイオンであることを特徴とする分子結合装置。

【請求項 22】 請求項 21 に記載の分子結合装置において、前記中間励起媒体が光増感分子である場合に、前記外部エネルギーは前記光であることを特徴とする分子結合装置。

【請求項 23】 請求項 22 に記載の分子結合装置において、前記光増感分子は、N-アセチル-4-ニトロ-1-ナフチルアミン誘導体であることを特徴とする分子結合装置。

【請求項 24】 請求項 21 に記載の分子結合装置において、前記中間励起媒体が光触媒である場合に、前記外部エネルギーは前記光であることを特徴とする分子結合装置。

【請求項 25】 請求項 24 に記載の分子結合装置において、前記光触媒は、二酸化チタンであることを特徴とする分子結合装置。

【請求項 26】 請求項 15 から 25 のいずれか一項に記載の分子結合装置において、前記被結合対象物は、結合性残基を有する第 2 の分子であることを特徴とする分子結合装置。

【請求項 27】 請求項 15 から 25 のいずれか一項に記載の分子結合装置において、前記被結合対象物は、分子以外の物体であることを特徴とする分子結合装置。

【請求項 28】 請求項 15 から 27 のいずれか一項に記載の分子結合装置において、前記中間励起媒体は、前記支持体に化学結合によって固定されていることを特徴とする分子結合装置。

【請求項 29】 請求項 15 から 28 のいずれか一項に記載の分子結合装置において、前記結合性残基は、不飽和二重結合又は不飽和三重結合を有する脂肪族系残基であることを特徴とする分子結合装置。

【請求項 30】 請求項 15 から 28 のいずれか一項に記載の分子結合装置において、前記結合性残基は、不飽和二重結合又は不飽和三重結合を有する芳香族系残基であることを特徴とする分子結合装置。

【請求項 31】 請求項 30 に記載の分子結合装置において、前記不飽和二重結合を有する芳香族系残基が桂皮酸基である場合に、前記中間励起媒体は、N- $\{3, 5\text{-ビス } \{3, 5\text{-ビス } [3, 5\text{-ビス } (4\text{-メルカプトベンジルチオ}) \text{ベンジルチオ}] \text{ベンジルチオ}\} \text{ベンジロキシ}\}$ -プロピオニール-4-ニトロ-1-ナフチルアミンであることを特徴とする分子結合装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、分子同士の結合や分子の配置を 1 分子単位の分解能で実現可能な、分子結合装置及び分子結合方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年の半導体デバイス分野では、微細化及び高密度化への要求が著しい。

【0003】

従来より、半導体デバイスの回路設計に基づいて、例えば、レジストパターンを形成するに当たり、フォトリソグラフィ法や電子線リソグラフィ法、あるいは走査プローブ顕微鏡や近接場プローブを用いた微細加工技術が用いられている。

【0004】

具体的には、直接描画法を用いるフォトリソグラフィ法あるいは電子線リソグラフィ法では、光あるいは電子が照射された分子同士を選択的に重合させてレジ

ストパターンを形成する（例えば、非特許文献 1 参照）。

【0005】

走査プローブ顕微鏡を用いる方法では、①：電気的な励起による重合や酸化（例えば、非特許文献 2 参照）、②：触媒反応（例えば、非特許文献 3 参照）、③：ディップペン方式（例えば、非特許文献 4 参照）等を利用して、レジストパターンを形成する。また、近接場光プローブを用いる方法では、近接場光が照射された分子同士を光重合させてレジストパターンを形成する（例えば、非特許文献 5 参照）。

【0006】

【非特許文献 1】

「ナノテクノロジーと高分子」（社）高分子学会編、エヌ・ティ・エス、第 2 講「ナノファブリケーションに果たす高分子の役割」

【非特許文献 2】

Y. Okawa and M. Aono, Nature 409, 683 (2001) ; Y. Okawa and M. Aono, J. Chem. Phys. 115, 2317 (2001) ; G. Dujardin, R.E. Walkup, Ph. Avouris, Science 255, 1232 (1992)

【非特許文献 3】

B. J. McIntyre, M. Salmeron and G. A. Somorjai, Science 265, 1415-1418 (1994)

【非特許文献 4】

R. D. Piner, J. Zhu, F. Xu, S. Hong and C. A. Mirkin, Science 283, 661-663 (1999)

【非特許文献 5】

T. Ono and M. Esashi, Jpn. J. Appl. Phys. 37, 6745-6749 (1998) ; S. Tanaka, et al., Jpn. J. Appl. Phys. 37, 6739-6744 (1998) ; Y. Yamamoto, et al., Appl. Phys. Lett. 76, 2173 (2000)

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、例えば、近年の半導体デバイスに対する微細化及び高密度化の

要求に対して、上述した方法によってレジストパターンを1分子単位の分解能で微細加工することは、以下に説明する問題の発生によりこれまで困難であった。

【0008】

例えば、上述したフォトリソグラフィ法を用いた光重合法の場合には、レジストパターンの分解能は照射光の半波長程度に制限される。また、電子線リソグラフィ法を用いた重合法の場合には、レジストパターンの分解能は電子線の焦点形状（直径5 nm程度）に制限される。

【0009】

また、走査プローブ顕微鏡を用いたレジストパターン形成法の場合には、上述した①～③に対応して、それぞれ以下のような問題がある。①：プローブの先端形状の変形に伴って導電特性が変化するため、高い分解能を再現性良く得ることは困難である。②：①と同様にプローブの先端形状によって分解能が制限されるうえに、触媒反応は反応源の存在下で常に起こることから触媒反応場の制御が困難である。③：この場合の分解能は、プローブから滴下する液の液量と当該液が滴下された基板の濡れ性との関係によって制限される。

【0010】

また、近接場光プローブを用いた場合には、レジストパターンの分解能は近接場光サイズに制限される。

【0011】

上述した種々の問題により、これまで、レジストパターンを1分子単位の分解能で形成することができる方法の出現が望まれていた。

【0012】

その一方で、これまでの半導体デバイスに替わり、1分子単位の寸法で動作可能な機能性分子を複数精密に配置させた、分子デバイス等の新たなデバイスの開発も進められている。しかし、現状では、特定の機能分子を所定位置に1分子単位で配置するための技術的課題も多い。

【0013】

そこで、この発明の目的は、半導体デバイスや分子デバイス等の作製に用いて好適な、1分子単位の分解能で分子を配置或いは分子同士を結合可能とする、分

子結合装置及び分子結合方法を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】

そこで、この発明の分子結合方法は、以下のようにして行う。

【0015】

すなわち、支持体に固定されている中間励起媒体に対し外部エネルギーを供給して、中間励起媒体を励起させることにより、励起された中間励起媒体の周辺にある結合性残基を有する第1の分子と、当該第1の分子と結合されるべき被結合対象物とを結合させる。

【0016】

このような分子結合方法によれば、第1の分子と被結合対象物との結合を、中間励起媒体の安定した励起状態を介して行うことができるうえに、中間励起媒体に基づいて1分子単位（すなわち、ナノメートルサイズ）の分解能を制御性良く得ることができる。

【0017】

また、好ましくは、この結合を、結合性残基を有する第1の分子及び被結合対象物の双方またはいずれか一方を固定部材に固定して行うのが良い。

【0018】

また、好ましくは、この結合を、固定部材に対して支持体を、当該結合が実現できる程度の精度で位置決めして行うのが良い。

【0019】

このようにすると、より確実に、中間励起媒体に基づく第1の分子と被結合対象物との結合を行うことができる。

また、好ましくは、この結合を、固定部材に対する支持体の位置決め精度を、1 nm以下で行うのが良い。

【0020】

例えば、中間励起媒体や後述する機能性分子が芳香族系分子である場合には、ベンゼン環1個当たりの大きさが約0.28 nmであることから、複数個のベンゼン環で構成された中間励起媒体や機能分子の大きさは1 nm前後となる。その

ため、中間励起分子に基づく分子精度の結合や機能性分子の精密な配置を行うためには、その $1/10$ である 0.1 nm の位置決め精度が必要になると推測される。また、中間励起媒体が、大きさが 10 nm 程度である量子ドット等のナノ粒子である場合には、同様に、その $1/10$ である 1 nm の位置決め精度が必要になると推測される。以上のことから、固定部材に対する支持体の位置ずれを、最大でも 1 nm とすることによって、分子単位の精度で結合を行うことができる。

【0021】

また、好ましくは、この結合は、励起された中間励起媒体から第1の分子へ移動する結合用エネルギーによって行われるのが良い。

【0022】

このようにすると、励起された中間励起媒体から結合用エネルギーの到達範囲内にある第1の分子と、当該第1の分子と結合されるべき被結合対象物とを結合させることができる。このようにして結合させることにより、中間励起媒体に基づく1分子単位の分解能を制御性良く得ることができる。

【0023】

また、好ましくは、中間励起媒体から第1の分子への結合用エネルギー移動を、励起三重項エネルギー移動で行うのが良い。

【0024】

このようにすると、結合エネルギーの到達範囲を約 1 nm 以下に抑えることができるので配置精度を高めることができるうえに、低い外部エネルギー（或いは、励起エネルギーとも称する。）で第1分子と結合対象物とを結合させることができる。

【0025】

また、好ましくは、この結合は、励起された中間励起媒体と第1の分子との間の電子の移動に起因して行われるのが良い。

【0026】

このようにすると、励起された中間励起媒体と第1の分子との間の電子の授受によってラジカルイオン化した第1分子と、当該第1の分子と結合されるべき被結合対象物とを結合させることができる。このようにして結合させることにより

、中間励起媒体に基づく1分子単位の分解能を制御性良く得ることができる。

【0027】

また、好ましくは、外部エネルギーの供給は、光、電子又はイオンを中間励起媒体に供給して行うのが良い。

【0028】

また、好ましくは、中間励起媒体が光増感分子である場合には、外部エネルギーを、光の照射によって供給するのが良い。

【0029】

このようにすると、この結合に、光増感分子に起因する光増感反応である光励起エネルギー移動や光励起電子移動を利用することができる。

【0030】

また、好ましくは、光増感分子として、N-アセチル-4-ニトロ-1-ナフチルアミン誘導体を用いるのが良い。

【0031】

また、好ましくは、中間励起媒体が光触媒である場合には、外部エネルギーを、光の照射によって供給するのが良い。

【0032】

このようにすると、この結合に、光触媒に起因する光触媒反応を利用することができる。

【0033】

また、好ましくは、光触媒として、二酸化チタンを用いるのが良い。

【0034】

また、好ましくは、被結合対象物として、結合性残基を有する第2の分子を用いるのが良い。

【0035】

また、好ましくは、被結合対象物として、分子以外の物体を用いるのが良い。

【0036】

また、この発明の分子結合装置は、以下の構成を有している。

【0037】

すなわち、支持体と、この支持体に固定されている中間励起媒体と、中間励起媒体を励起させることにより、該励起された中間励起媒体の周辺にある結合性残基を有する第1の分子と該第1の分子と結合されるべき被結合対象物とを結合させるための外部エネルギーを、中間励起媒体に供給する外部エネルギー供給源とを具えている。

【0038】

このような分子結合装置によれば、第1の分子と被結合対象物との結合を、中間励起媒体の安定した励起状態を介して行うことができるうえに、中間励起媒体に基づいて1分子単位の分解能を制御性良く得ることができる。

【0039】

また、この分子結合装置によれば、従来の直接励起によるリソグラフィ法の場合のように光や電子によって分解能が制限される懸念や、また走査プローブ顕微鏡や近接場プローブの場合のようにプローブの先端形状によって分解能が制限される懸念もない。

【0040】

そのため、この分子結合装置によれば、従来よりも微細化及び高密度化が実現された半導体デバイスを製造することができる。

【0041】

さらに、この分子結合装置によれば、1分子単位の寸法で動作可能な機能性分子を所定位置に高精度で配置することが可能であることから、分子デバイス等の新たなデバイスを製造することができる。

【0042】

また、好ましくは、第1の分子及び被結合対象物の双方またはいずれか一方は、固定部材に固定されているのが良い。

【0043】

また、好ましくは、支持体は、固定部材に対し、結合が実現できる程度の精度で位置決めされているのが良い。

【0044】

このようにすると、第1の分子と被結合対象物との結合を、より確実に行うこ

とができる。

【0045】

また、好ましくは、固定部材に対する支持体の位置決め精度は、1 nm以下であるのが良い。

【0046】

例えば、中間励起媒体や後述する機能性分子が芳香族系分子である場合には、ベンゼン環1個当たりの大きさが約0.28 nmであることから、複数のベンゼン環で構成された中間励起媒体や機能分子の大きさは1 nm前後となる。そのため、中間励起分子に基づく分子精度の結合や機能性分子の精密な配置を行うためには、その1/10である0.1 nmの位置決め精度が必要になると推測される。また、中間励起媒体が、大きさが10 nm程度である量子ドット等のナノ粒子である場合には、同様に、その1/10である1 nmの位置決め精度が必要になると推測される。以上のことから、固定部材に対する支持体の位置ずれを、最大でも1 nmとすることによって、分子単位の精度で結合を行うことができる。

【0047】

また、好ましくは、励起された中間励起媒体は、当該励起された中間励起媒体から第1の分子へ移動してこの結合を行わせる、結合用エネルギーを発生するのが良い。

【0048】

このようにすると、励起された中間励起媒体から結合用エネルギーの到達範囲内にある第1の分子と、当該第1の分子と結合されるべき被結合対象物とを結合させることができる。このようにして結合させることにより、中間励起媒体に基づく1分子単位の分解能を制御性良く得ることができる。

【0049】

また、好ましくは、前記励起された中間励起媒体は、該励起された中間励起媒体と前記第1の分子との間で電子移動を行い、前記結合を行わせるのが良い。

【0050】

このようにすると、励起された中間励起媒体と第1の分子との間の電子の授受によってラジカルイオン化した第1分子と、当該第1の分子と結合されるべき被

結合対象物とを結合させることができる。このようにして結合させることにより、中間励起媒体に基づく1分子単位の分解能を制御性良く得ることができる。

【0051】

また、好ましくは、外部エネルギーは、光、電子又はイオンであるのが良い。

【0052】

また、好ましくは、中間励起媒体が光増感分子である場合に、外部エネルギーは光であるのが良い。

【0053】

このようにすると、光増感分子に起因する光増感反応である光励起エネルギー移動や光励起電子移動を利用した構成とすることができる。

【0054】

また、好ましくは、光増感分子は、N-アセチル-4-ニトロ-1-ナフチルアミン誘導体であるのが良い。

【0055】

また、好ましくは、中間励起媒体が光触媒である場合に、外部エネルギーは光であるのが良い。

【0056】

このようにすると、光触媒に起因する光触媒反応を利用した構成とすることができる。

【0057】

また、好ましくは、光触媒は、二酸化チタンであるのが良い。

【0058】

また、好ましくは、被結合対象物は、結合性残基を有する第2の分子であるのが良い。

【0059】

また、好ましくは、被結合対象物は、分子以外の物体であるのが良い。

【0060】

また、好ましくは、中間励起媒体は、支持体に化学結合によって固定されているのが良い。

【0061】

このようにすると、中間励起媒体を、接着剤ではなく、配位結合や共有結合やイオン結合等の選択的な化学結合（或いは、化学吸着とも称する。）によって支持体に固定させることができるので、接着剤の劣化によって信頼性が低下する懸念がない。

【0062】

また、好ましくは、結合性残基は、不飽和二重結合又は不飽和三重結合を有する脂肪族系残基であるのが良い。

【0063】

また、好ましくは、結合性残基は、不飽和二重結合又は不飽和三重結合を有する芳香族系残基であるのが良い。

【0064】

また、好ましくは、不飽和二重結合を有する芳香族系残基が桂皮酸基である場合に、中間励起媒体は、 $N-[3- \{3, 5- \text{ビス} \{3, 5- \text{ビス} [3, 5- \text{ビス} (4- \text{メルカプトベンジルチオ}) \text{ベンジルチオ}] \text{ベンジルチオ}\} \text{ベンジルオキシ}\} \text{プロピオニール}-4- \text{ニトロ}-1- \text{ナフチルアミン}]$ であるのが良い。

【0065】

【発明の実施の形態】

以下、図1から図6を参照して、この発明の実施の形態につき説明する。また、各図は、この発明が理解できる程度に各構成成分の形状、大きさ及び配置関係を概略的に示してあるに過ぎず、この発明をこれら図示例に限定するものではない。また、以下の説明において、特定の材料及び条件等を用いることがあるが、これら材料及び諸条件は単なる好適例に過ぎず、従って、何らこれらに限定されない。

【0066】

<第1の実施の形態>

図1及び図2を参照して、この発明の第1の実施の形態につき説明する。図1(A)及び(B)は、この実施の形態の分子結合装置及びその主要部の構成を概略的に示す部分断面図である。図2は、この実施の形態の分子結合方法を説明す

る概略部分断面図である。

【0067】

図1 (A) に示すように、この実施の形態の分子結合装置10は、主として、支持体70と、中間励起媒体72aと、外部エネルギー供給部60とを具えている。中間励起媒体72aは支持体70に固定されていて、この支持体70と中間励起媒体72aは、分子結合装置10のマスク部55を構成している(図1 (B) 参照)。

【0068】

図1 (A) に示す構成例では、分子結合装置10は、さらに、固定部材としてのガラス基板24と、ガラス基板24の固定装置64とを具えている。

【0069】

外部エネルギー供給部60は、外部エネルギー供給源としての光源16、レンズ62、フィルタ(ここでは、バンドパスフィルタとする。)51及びミラー52を具えている。外部エネルギー供給部60は、マスク部55が具える後述する中間励起媒体72aを励起させる外部エネルギー(或いは、励起エネルギーとも称する。)を、当該中間励起媒体72aに供給する。具体的には、レンズ62で集光された光源16からの励起光を、フィルタ51を介してミラー52で反射させた後、中間励起媒体72aに照射する。ここでの光源16は、例えば、水銀キセノンランプとする。

【0070】

ガラス基板24の固定装置64は、ステージ66及び真空ポンプ68を具えている。固定装置64は、真空ポンプ68を駆動して、ガラス基板24をステージ66上に固定するとともにガラス基板24とマスク部55とを所定間隔で対向配置させる、真空チャックとして機能する。

【0071】

続いて、この実施の形態のマスク部55について、以下に詳細に説明する。

【0072】

このマスク部55の支持体70は、金(Au)の単結晶基板で形成する。Au基板の、ガラス基板24と対向する側の面に、電子線リソグラフィによって、こ

の構成例では、幅 20 nm 及び高さ 10 nm の凹凸パターンを形成してある。尚、この凹凸パターンは、ガラス基板 24 上に形成すべき所望のレジストパターン形状に基づいて設計する。

【0073】

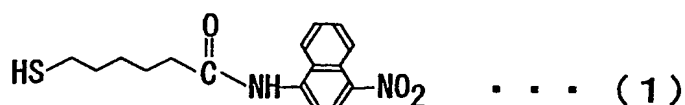
また、中間励起媒体 72 a とは、外部エネルギーを吸収して励起することにより、所定の反応に間接的に寄与する媒体のことをいう。

【0074】

この実施の形態では、中間励起媒体 72 a として、下記 (1) 式で示される N-(7-メルカプトヘキサノイル)-4-ニトロ-1-ナフチルアミンを用いる。すなわち、ここでの中間励起媒体 72 a として、N-アセチル-4-ニトロ-1-ナフチルアミン誘導体からなる光増感分子を用いる。尚、光増感分子である N-アセチル-4-ニトロ-1-ナフチルアミン誘導体のうち、N-アセチル-4-ニトロ-1-ナフチルアミン部分が光増感作用を示すが、ここでは、光増感作用を示す部分を構成部分とする誘導体全体を総じて光増感分子と称する。

【0075】

【化 1】



【0076】

尚、中間励起媒体 72 a は N-アセチル-4-ニトロ-1-ナフチルアミン誘導体のみに限定されず、光増感分子として機能するものを任意好適に選択することができる。また、中間励起媒体 72 a としては、光増感分子のほかに、光触媒である結晶粒子等を用いることができる。光触媒である無機物は、光増感分子である有機物に比べて、光に対する耐性、化学的安定性及び熱的安定性等に優れているが、中間励起媒体としてどちらを用いるかについては、目的や結合条件等に応じて任意好適に選択すれば良い。

【0077】

ここでは、中間励起媒体 72 a の末端のメルカプト基 (-SH 基) と支持体 70 の金結晶とが結合、すなわち、Au-S 結合することによって、中間励起媒体

72aは支持体70に固定されている。すなわち、中間励起媒体72aを選択的な化学吸着によって支持体70に固定しているので、例えば、合成樹脂等の接着剤を用いて支持体に固定する場合のように、接着剤の劣化による信頼性の低下の懸念がない。尚、選択的な化学吸着としては、配位結合や共有結合やイオン結合等のなかから目的や設計に応じて任意好適に選択することができる。

【0078】

以下に、中間励起媒体であるN-(7-メルカプトヘキサノイル)-4-ニトロ-1-ナフチルアミンの製造方法の一例につき説明する。尚、ここでは、以下の(A)～(C)の手順を順次行って製造する。

【0079】

(A) 7-ブロモヘキサノイルクロリドの製造

下記(2)式で示される7-ブロモヘキサノ酸1.0gと塩化チオニル(SOCl₂)5.7gとをベンゼン(C₆H₆)30mlに溶解し、5時間還流する。

【0080】

【化2】



【0081】

その後、ベンゼン及び塩化チオニルを減圧下で留去した後、下記(3)式で示される褐色液体である7-ブロモヘキサノイルクロリドを得る。

【0082】

【化3】



【0083】

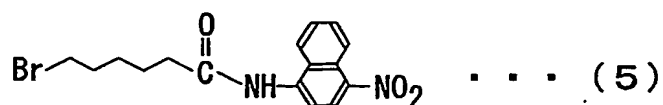
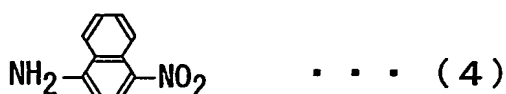
(B) N-(7-ブロモヘキサノイル)-4-ニトロ-1-ナフチルアミンの製造

下記(4)式で示される1-アミノ-4-ニトロナフタレン0.7gとトリエチルアミン((C₂H₅)₃N)とをジクロロメタン(CH₂Cl₂)溶液に溶

解し、窒素気流下で 0℃ に冷却する。その後、この溶液に、(A) で得られた 7-ブロモヘキサノイルクロリド 1.0 g を含有するジクロロメタン溶液 5 ml を滴下して 2 時間攪拌後、さらに室温にて 8 時間攪拌する。このとき析出した塩を濾過した後、溶媒を減圧留去する。こうして得られた粗生成物を再結晶させて、下記 (5) 式で示される黄色固体である N-(7-ブロモヘキサノイル)-4-ニトロ-1-ナフチルアミン 1.1 g を得る。

【0084】

【化 4】



【0085】

(C) 中間励起媒体である、N-(7-メルカプトヘキサノイル)-4-ニトロ-1-ナフチルアミンの製造

(B) で得られた N-(7-ブロモヘキサノイル)-4-ニトロ-1-ナフチルアミン 0.8 g とチオ酢酸ナトリウム (CH_3COSNa)、0.2 g とをエタノール 30 ml に溶解して 24 時間還流した後、室温まで冷却する。冷却後、析出している固形物を酢酸エチル ($\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$) で洗浄して黄色固体を得る。この黄色固体と水酸化カリウム (KOH) 0.1 g とをイソプロピルアルコール ($(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$) 20 ml に溶解して 3 時間還流した後、室温まで冷却する。冷却後、さらに水を加えて、粗成生物をジクロロメタン (CHCl_2) で抽出する。その後、溶媒を減圧留去後、再結晶させることにより上記 (1) 式で示される黄色固体である N-(7-メルカプトヘキサノイル)-4-ニトロ-1-ナフチルアミン 0.5 g を得る。

【0086】

続いて、中間励起媒体 72a である N-(7-メルカプトヘキサノイル)-4-ニトロ-1-ナフチルアミンの支持体 70 への固定を、以下の手順で行う。

【0087】

まず、N-(7-メルカプトヘキサノイル)-4-ニトロ-1-ナフチルアミンのクロロホルム (CHCl_3) 溶液 0.5 mmol/L を調製する。そして、このクロロホルム溶液を、支持体 70 の凹凸パターン表面にディップコート法によって塗布する。その後、凹凸パターン表面をクロロホルムで洗浄する。洗浄後、支持体 70 の金表面と結合、すなわち、Au-S 結合しているメルカプト基を具える中間励起媒体 72 a は、当該支持体 70 に固定された状態で残留している。

【0088】

こうして、支持体 70 の凹凸パターン表面に中間励起媒体 72 a が複数固定されたマスク部（或いは、励起三重項マスクとも称する。）55 が得られる。尚、支持体 70 は上述の構成のみに限られず、例えば、所望のレジストパターン形状に対応する領域に、中間励起媒体と選択的な化学吸着（共有結合や配位結合やイオン結合等）を形成する材料からなるパターンが形成されていれば良い。そのため、例えば、ガラス (SiO_2) 基板表面に、この実施の形態における支持体 70 の凸部に対応する金パターンが設けられた構成であっても良い。また、光源 16 としては、その他にも超高圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、キセノンランプ、ハロゲンランプ、蛍光灯、気体レーザ、液体レーザ、固体レーザ等を用いることができる。また、光としては、紫外線、可視光線、赤外線、X線等を用いることができる。これら光源及び光は、波長及び光強度の観点から適切に選定すれば良い。

【0089】

続いて、この分子結合装置 10 を用いた分子結合方法について、図 2 (A) から (C) を参照して説明する。

【0090】

この実施の形態では、支持体 70 に固定された中間励起媒体 72 a による光増感反応を利用する。具体的には、光増感反応のうち、励起された中間励起媒体からのエネルギー移動（或いは光励起エネルギー移動とも称する。）によって結合反応が起こる例につき説明する。尚、ここでは、中間励起媒体からの物理的作用のうち、励起三重項エネルギー移動を利用した重合反応について説明するが、こ

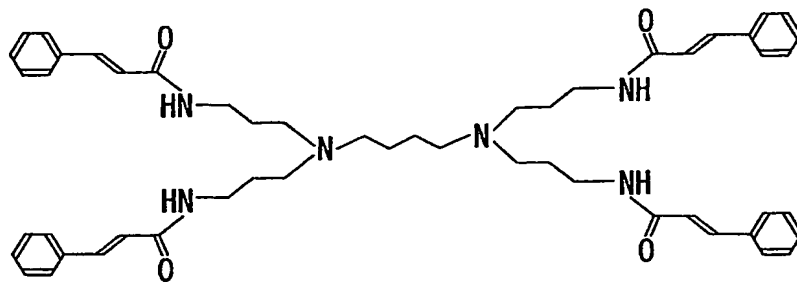
れに限定されず、例えば、励起一重項エネルギー移動を利用することができる。

【0091】

先ず、ガラス基板 24 上に、下記 (6) 式で示される単量体である N,N,N,N-テトラ {3-[3-(3-フェニルアクロイール)-プロピールアミノ]-プロピール}-1,3-ジアミノプロパン 26 を塗布して固定する。

【0092】

【化 5】



... (6)

【0093】

具体的には、先ず、N,N,N,N-テトラ {3-[3-(3-フェニルアクロイール)-プロピールアミノ]-プロピール}-1,3-ジアミノプロパンのクロロホルム溶液 1 mmol/L を調製する。そして、このクロロホルム溶液を水面に適量を滴下した後クロロホルムを蒸発させて、水面上に N,N,N,N-テトラ {3-[3-(3-フェニルアクロイール)-プロピールアミノ]-プロピール}-1,3-ジアミノプロパンの単分子膜を形成する。この単分子膜を洗浄済みの石英ガラス基板 24 上に移し取り、基板 24 上にラングミュア・プロジェット (LB: Langmuir Blodgett) 膜を形成する。この LB 膜は、レジストパターンを形成するためのレジストの原料として機能する。単量体である N,N,N,N-テトラ {3-[3-(3-フェニルアクロイール)-プロピールアミノ]-プロピール}-1,3-ジアミノプロパン 26 は、励起三重項エネルギー移動によって励起される、結合性残基を有する第 1 の分子 28 a (以下、単に、第 1 の分子と称する場合もある。)、又は励起された第 1 の分子 28 b の被結合対象物である結合性残基を有する第 2 の分子 30 (以下、単に、第 2 の分子と称する場合もある。)

となる。

【0094】

また、結合性残基としては、この実施の形態のN,N,N,N-テトラ {3-[3-(3-フェニルアクロイール)-プロピールアミノ]-プロピール}-1,3-ジアミノプロパンが有する桂皮酸基の他に、例えば、ビニル基、アクリレート基、メタクリレート基のような不飽和二重結合を有する脂肪族系残基や、 α -シアノ桂皮酸基、クマリン基、カルコン基、シンナミリデンアセテート基、p-フェニレンジアクリルレート基、ジスチリルピラジン基のような不飽和二重結合を有する芳香族系残基や、アセチレン基、ジアセチレン基のような不飽和三重結合を有する脂肪族系残基や、ジフェニルアセチレン基、フェニルアジド基、ジピリジルジアセチレン基のような不飽和三重結合を有する芳香族系残基、及びこれら残基から誘導される基とすることができる（以下の、各実施の形態についても同様）。

【0095】

その後、基板固定部64によって、N,N,N,N-テトラ {3-[3-(3-フェニルアクロイール)-プロピールアミノ]-プロピール}-1,3-ジアミノプロパン26からなるLB膜を有するガラス基板24をステージ66（図1（A）参照）上に固定するとともに、ガラス基板24上のN,N,N,N-テトラ {3-[3-(3-フェニルアクロイール)-プロピールアミノ]-プロピール}-1,3-ジアミノプロパン26とマスク部55のN-(7-メルカプトヘキサノイル)-4-ニトロ-1-ナフチルアミン72aとを所定間隔で対向配置させる（図2（A））。中間励起媒体72aに外部エネルギーを供給していないこの段階では、励起三重項エネルギー移動は発生しない。また、このときのガラス基板24表面と、支持体70の凸部に固定された中間励起媒体72aとの間隔は、励起三重項エネルギー移動を有効に行うために最大でも2nmとするのが好ましく、励起一重項エネルギー移動の場合には最大でも10nmとするのが好ましい。

【0096】

その後、光源である水銀キセノンランプ16から、中間励起媒体72aに外部エネルギーとなる励起光を供給（すなわち、照射）する。ここでは、中間励起媒体72aに対して、通過可能波長域405nm及び半値幅10nmのバンドパス

フィルタ 51 を通過させた水銀キセノンランプ 16 からの照射光を、 $2\text{ mW}/\text{cm}^2$ の照射光強度で 10 秒間連続して照射する。このときの照射光強度は、最少でも、1 つの中間励起媒体 72 a に対し 1 個のフォトンが当たって励起されるような強度とすれば良く、装置構成や材料等によって任意好適に設定できる。

【0097】

外部エネルギーが照射されると、支持体 70 に固定されている中間励起媒体 72 a は励起して、励起一重項状態を経て励起三重項状態 72 b となる。

【0098】

その結果、励起三重項状態の中間励起媒体 72 b から、この中間励起媒体 72 b の周辺にある第 1 の分子 28 a に、結合用エネルギーの移動である励起三重項エネルギー移動が起こる。具体的には、中間励起媒体 72 b から、励起三重項エネルギーの到達範囲内、すなわち 2 nm 以内の距離にある第 1 の分子 28 a に対して、励起三重項エネルギー移動が起こる。すなわち、中間励起媒体 72 a が 1 回励起される毎に、第 1 の分子 28 a が有する結合性残基の 1 つが励起されて、励起状態の結合性残基を有する第 1 の分子 28 b となる。ここでは、中間励起媒体 72 a の 1 回の励起によって、第 1 の分子 28 a が有する 4 つの桂皮酸基のうちの 1 つが励起される (図 2 (B))。

【0099】

しかしこのとき、支持体 70 の凹部に固定されている中間励起媒体 72 b と第 1 の分子 28 a とは 10 nm 程度離間しているため、エネルギーの移動範囲が 2 nm 程度とされる励起三重項エネルギー移動は起こらない。すなわち、この実施の形態によれば、中間励起媒体 72 b から励起三重項エネルギーの到達範囲内にある第 1 の分子 28 a に対してのみ、励起三重項エネルギー移動を選択的に起こすことができる。

【0100】

その結果、励起三重項状態である第 1 の分子 28 b と、当該第 1 の分子 28 b の周辺にある、第 1 の分子 28 b と結合されるべき被結合対象物である第 2 の分子 30 とが重合反応によって結合する。

【0101】

詳細には、単量体 26 間或いは単量体 26 内で、ベンジル位の二重結合が付加重合してシクロブタン化しシクロブタン環を有する重合体（ポリマー）となる。すなわち、この構成例では、1 回の間接励起媒体 72 a の励起によって励起された、第 1 の分子 28 a の桂皮酸基のうちの 1 つが、第 2 の分子 30 が有する 4 つの桂皮酸基の 1 つと結合する。又は、第 2 の分子 30 が第 1 の分子 28 a 自身である場合には、1 回の間接励起媒体 72 a の励起によって励起された、第 1 の分子 28 a の桂皮酸基うちの 1 つのが、当該第 1 の分子 28 a の他の 3 つの桂皮酸基のうちの 1 つと結合する。尚、重合体パターンは重合条件等によって相違するため、目的や設計に応じて任意好適な重合体パターンを選択することができる。

【0102】

こうして、ガラス基板 24 上に、支持体 70 の凸部パターンと実質的に同じ形状のレジストパターンである重合体パターン 76 を形成することができる（図 2（C））。

【0103】

この構成例では、中間励起媒体 72 a に励起光を照射しない限り励起三重項エネルギー移動は起こらない。そのうえ、中間励起媒体 72 a と第 1 の分子 28 a とを十分に接近させた状態で、すなわち、第 1 の分子 28 a を、中間励起媒体 72 a から発生する結合用エネルギーによって励起状態にすることができる距離に配置して、励起光の照射を行っている。

【0104】

その結果、この構成例では、励起三重項エネルギー移動を有効に行うことができるうえに、ガラス基板 24 上での重合体パターン 76 の位置精度及び分解能を、中間励起媒体に基づいて 1 分子単位で制御することができる。

【0105】

その後、重合体パターン 76 のみを基板上に残存させてレジストパターン形状とするに当たり、単量体と重合体との物性値（例えば、溶解度や昇華温度等）の違いを利用することができる。そこで、例えば、クロロホルムでガラス基板 24 表面を洗浄して単量体である N,N,N,N-テトラ {3-[3-(3-フェニルアクロイル)-プロピールアミノ]-プロピール}-1,3-ジアミノプロパン 26 を

溶解させ、重合体パターン 76 のみをガラス基板 24 上に残存させる。こうして、励起光の照射に対応して形成された重合体パターン 76 を、原子間力顕微鏡 (AFM: Atomic Force Microscope) によって確認することができる。

【0106】

上述した説明から明らかなように、この実施の形態によれば、支持体に固定された中間励起媒体が励起することによって発生するエネルギー移動を利用して、分子同士を選択的に結合させることができる。また、ステージ 66 であるピエゾ XY 移動ステージ等の位置決め機構を用いて、ガラス基板と支持体とを接触をさせる前に予め位置決めしておくことにより、ガラス基板に対する支持体の位置決めを結合が実現できる程度の精度で制御することができる。特に、ガラス基板に対する支持体の位置決め精度を 1 nm 以下で行うことにより、1 分子単位の分解能を再現性良く得ることができる。なぜなら、例えば、中間励起媒体や後述する機能性分子が芳香族系分子である場合には、ベンゼン環 1 個当たりの大きさが約 0.28 nm であることから、複数個のベンゼン環で構成された中間励起媒体や機能分子の大きさは 1 nm 前後となる。そのため、中間励起分子に基づく分子精度の結合や機能性分子の精密な配置を行うためには、その 1/10 である 0.1 nm の位置決め精度が必要になると推測される。また、中間励起媒体が、大きさが 10 nm 程度である量子ドット等のナノ粒子である場合には、同様に、その 1/10 である 1 nm の位置決め精度が必要になると推測される。以上のことから、固定部材に対する支持体の位置ずれを、最大でも 1 nm とすることによって、分子単位の精度で結合を行うことができる。

【0107】

よって、この分子結合方法を、レジストパターンの作製等の微細加工技術に適用することにより、従来よりも微細化及び高密度化が実現された高信頼性な半導体デバイスを得ることができる。

【0108】

尚、この実施の形態の中間励起媒体 72 a は、単量体 26 の結合性残基の三重項エネルギーレベルよりも高い三重項エネルギーレベルを有するものであれば良

く、中間励起媒体及び単量体の組み合わせは、目的や設計に応じて任意好適に選択することができる。さらに、中間励起媒体 72a としては、支持体 70 との間で配位結合や共有結合やイオン結合などの選択的化学吸着が起こる官能基を有する材料を選択することができる。そのため、支持体としては、金の他に、例えば、銀 (Ag)、銅 (Cu)、白金 (Pt)、水銀 (Hg)、鉄 (Fe)、酸化鉄 (Fe_2O_3)、ヒ化ガリウム (GaAs)、リン化インジウム (InP) 等を任意好適に使用することができる。尚、支持体及び中間励起媒体の選択的化学吸着の組み合わせに関する詳細については、①H. Wolf, et al., J. Phys. Chem. 99, 7102 (1995)、②P. E. Laibinis and G. M. Whitesides, J. Am. Chem. Soc. 114, 1990 (1992)、③A. Ulman, Chem. Rev. 96, 1533 (1996)、④M. R. Linford and C.E.D. Chidsey, J. Am. Chem. Soc. 115, 12630 (1993)、⑤M. R. Linford, P. Fenter, P. M. Eisenberger, C. E.D. Chidsey, J. Am. Chem. Soc. 117, 3145 (1995)、⑥J. Sagiv, J. Am. Chem. Soc. 102, 92 (1980)、⑦H. Lee, et al., J. Phys. Chem. 92, 2597 (1988)、⑧D. L. Allara and R. G. Nuzzo, Langmuir 1, 52 (1985) に記載されている。

【0109】

また、第 1 の分子と当該第 1 の分子と結合されるべき被結合対象物とを、重合反応、架橋反応、ラジカル反応等のいずれかの反応によって選択的に結合させる場合が含まれる。

【0110】

また、中間励起媒体が選択的化学吸着によって支持体に固定されていることから、上述した結合反応を、結合用エネルギーが移動可能であれば、液中、真空中、ガス雰囲気中をはじめ、結合用エネルギーが表面から移動可能な範囲内の固体内部でも行うことができる。

【0111】

また、単量体 26 は、LB 膜としてガラス基板 24 に固定されている場合のみに限定されない。単量体 26 が、ガラス基板 24 と中間励起媒体 72a との間に、適量供給されていれば良い。また、励起された中間励起媒体 72a からのエネルギー移動の対象は、N,N,N,N-テトラ {3-[3-(3-フェニルアクロイル)}

ープロピールアミノ]ープロピール|ー1,3-ジアミノプロパン26のような単量体分子のみに限定されず重合体であっても良い。

【0112】

＜第2の実施の形態＞

図3及び図4を参照して、この発明の第2の実施の形態につき説明する。図3(A)及び(B)は、この実施の形態の分子結合装置及びその主要部の構成を概略的に示す部分断面図である。図4は、この実施の形態の分子結合方法を説明する概略部分断面図である。この実施の形態では、分子結合装置100が具える支持体をプローブ構造として形成して、限定数の中間励起媒体によって基板上方を走査可能にした点が第1の実施の形態との主な相違点である。尚、第1の実施の形態で既に説明した構成要素と同一の構成要素については、その具体的な説明を省略する。

【0113】

図3(A)に示すように、この実施の形態の分子結合装置100は、主として、プローブ25と、中間励起媒体18aと、外部エネルギー供給部27とを具えている。中間励起媒体18aは、プローブ25を構成している。

【0114】

図3(A)に示す構成例では、分子結合装置100は、さらに、固定部材としてのガラス基板24、スキャナ36、カンチレバ38、ピエゾ加振部40、レーザ42、光検出部44、制御装置46及び発振器48を具えている。

【0115】

外部エネルギー供給部27は、外部エネルギー供給源としての光源16、シャッタ50、フィルタ（ここでは、バンドパスフィルタとする。）51、ミラー52及びレンズ54を具えている。ここでの制御装置46は、スキャナ36、光検出部44及び発振器48と電気的に接続されている。発振器48は、ピエゾ加振部40及びシャッタ50と電気的に接続されている。スキャナ36は、ガラス基板24を支持すると共に、制御装置46からの信号に応じて、ガラス基板24を当該ガラス基板24の主表面の面方向（直交するX及びY方向）及び基板24の主表面に対して垂直方向（Z方向）に移動可能である。この構成により、プロー

プローブ 25 は、ガラス基板 24 上を走査することが可能となる。また、このスキャナ 36 は、制御装置 46 で制御されており、ガラス基板 24 の X Y 座標位置を、プローブ 25 のプローブの先端に対して後述する結合が実現できる程度の位置精度で設定することができる。特に、ガラス基板 24 に対する支持体の位置ずれを最大でも 1 nm とすることにより、分子単位の精度で当該結合を行うことができる（詳細後述）。

【0116】

光検出部 44 は、レーザ 42 からカンチレバ 38 に照射した光の反射光を検知して、これに基づく信号を制御装置 46 に出力する。ピエゾ加振部 40 は、一端にプローブ 25 が取り付けられたカンチレバ 38 の他端に取り付けられており、発振器 48 からの信号に基づいてカンチレバ 38 を振動させることによりプローブ 25 を振動させる。この振動の振幅や位相、周波数変化を信号として取り出し、プローブ 25 とガラス基板 24 との間隔の制御を行う。ここでは、光てこ方式を用いるが、プローブ 25 とガラス基板 24 との間隔の制御方式はこれに限るものではなく、例えば光干渉方式を用いても良い。シャッタ 50 は、発振器 48 からの信号に基づいて光源 16 からの励起光を遮断或いは通過させる。外部エネルギー供給部 27 は、プローブ 25 が具える後述する中間励起媒体 18 a を励起させる外部エネルギー（或いは、励起エネルギーとも称する。）を、当該中間励起媒体 18 a に供給する。具体的には、光源 16 からの励起光をミラー 52 で反射させた後、レンズ 54 で集光させて中間励起媒体 18 a に照射する。

【0117】

続いて、この実施の形態のプローブ 25 について、以下に詳細に説明する。

【0118】

図 3 (B) に示すように、プローブ 25 は、主として、支持体 12 と、支持体 12 に固定された中間励起媒体 18 a とを具えている。尚、以下の説明において、中間励起媒体 18 a をプローブ分子構造体と称する場合もある。

【0119】

この実施の形態の支持体 12 は、外径 4 nm の金線で形成してある。この金線をガラスからなるキャピラリーチューブ 22 に挿入して、2 重構造のプローブ本

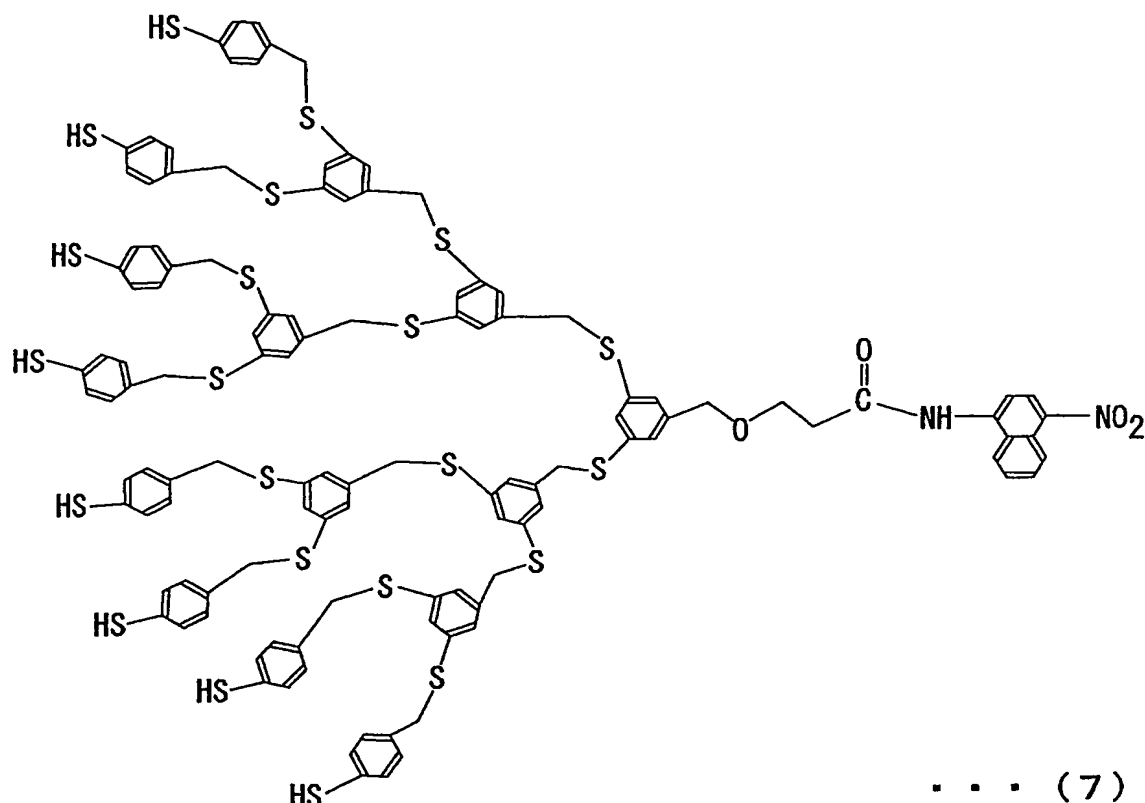
体 23 を構成している。このプローブ本体 23 は、例えば、外径 0.05 mm の金線が挿入されたガラスからなる外径 1 mm のキャピラリーチューブをピペットプラー（サッター社製 P2000）で引き延ばした後、マイクロピペットペベラー（サッター社製 BV-10）を用いた直径 0.05 μ m のアルミナ（ Al_2O_3 ）等による機械的研磨、又は 40 wt % のフッ化水素（HF）水溶液等による化学的研磨によってガラスの先端を内径 4 nm の太さにし、金端面を露出して得られる。尚、詳細については、"nanometer-sized electrochemical sensors," Y. shao, et al., Anal. Chem. 69, 1627 (1997) に記載されている。

【0120】

また、この実施の形態では、中間励起媒体 18a として、下記（7）式で示される dendrimer 構造体である、 $N-[3-\{3,5\text{-bis}\{3,5\text{-bis}\{3,5\text{-bis}(4\text{-mercaptobenzylthio})\text{benzylthio}\}\text{benzylthio}\}\text{propionyl}-4\text{-nitro-1-naphthylamine}]$ を用いる。すなわち、ここでは、中間励起媒体 18a として、 $N\text{-acetyl}-4\text{-nitro-1-naphthylamine}$ 誘導体からなる光増感分子を用いる。

【0121】

【化 6】



【0122】

すなわち、この実施の形態における中間励起媒体である光増感分子18aは、プローブ枝部182aと結合枝部181とを具えている。具体的には、この光増感分子18aは、幹であるプローブ枝部182aから結合枝部181が有する複数の結合枝が放射状に枝分かれしたツリー構造を有している。

【0123】

具体的には、この構成例では、ツリー構造の幹側のプローブ枝部182aは、光増感分子として機能する部分であるとともにガラス基板24に向かって延びており、プローブの先端部分を構成している。また、ツリー構造の結合枝部181が有する複数の結合枝は、一端がプローブ枝部182aの端部であるコア（核）C（図3（B）参照）に結合されているとともに、他端が支持体12に向かって支持体12を覆うように放射状に三次元的に広がっている。その結果、光増感分子18aと支持体12との結合がより確実に行われ、よって、光増感分子18aの1分子を、しっかりと支持体12に固定することが可能である。

【0124】

すなわち、この構成例における光増感分子 18a は、中心骨格であるコア C から支持体 12 に向かって放射状に広がった結合枝としての複数の置換基と、コア C からガラス基板 24 に向かって延びているとともに、結合枝である置換基とは異なる構造のプローブ枝としての 1 つの置換基とを有している。

【0125】

また、光増感分子 18a のうち支持体 12 と結合される結合枝部 181 側が放射状に広がった構造であるため、支持体 12 のうち光増感分子 18a が固定される領域を、プローブ枝程度の微小サイズにまで高度な加工技術によって形成せずとも良い。その結果、当該領域をプローブ枝部 182a 程度のサイズにまで加工することが技術的に困難な場合でも、支持体 12 に対して光増感分子を所望数固定することができる。また、高度な加工技術を用いなくとも良いことから、製造コストを低減することができる。

【0126】

すなわち、ここでの中間励起媒体 18a は、放射状の末端にメルカプト基（-SH 基）を有する開脚長約 4 nm の円錐型デンドリマー構造体としてのプローブ分子構造体である。そして、第 1 の実施の形態と同様に、中間励起媒体 18a の末端のメルカプト基と支持体 12 の金とが結合、すなわち、Au-S 結合することによって、中間励起媒体 18a は支持体 12 に固定されている。すなわち、中間励起媒体は、選択的な化学吸着によって支持体に固定されているため、中間励起媒体を合成樹脂等の接着剤を用いて支持体 12 に固定する場合のように、接着剤の劣化によって信頼性が低下する懸念がない。尚、中間励起媒体 18a は上述のみに限定されず、光増感分子として機能するものを任意好適に選択することができる。

【0127】

以下に、中間励起媒体である、N-[3- {3, 5-ビス {3, 5-ビス [3, 5-ビス (4-メルカプトベンジルチオ) ベンジルチオ] ベンジルチオ} ベンジルオキシ} -プロピオニール-4-ニトロ-1-ナフチルアミンの製造方法の一例につき説明する。尚、ここでは、以下の (A) ~ (L) の手順を順次行って製

造する。

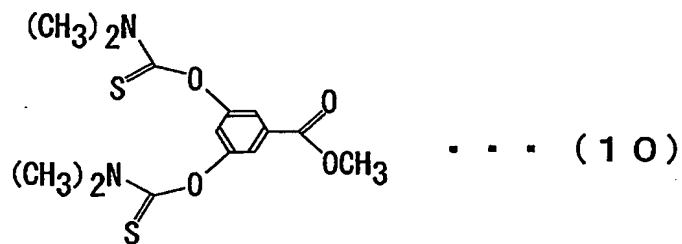
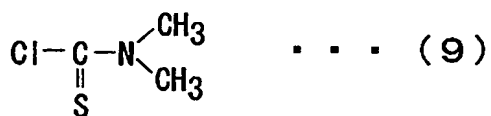
【0128】

(A) 3, 5-ビス (ジメチルチオカルバモイルオキシ) 安息香酸メチルの製造

下記 (8) 式で示される 3, 5-ジヒドロキシ安息香酸メチルを 16.8 g、下記 (9) 式で示されるジメチルチオカルバモイルクロライドを 22.0 g、及び炭酸カリウム (K_2CO_3) 30.0 g を、500 ml のアセトン (CH_3COCH_3) に混合して攪拌しながら、30℃～35℃の範囲の温度で 24 時間反応させる。反応終了後、減圧下でアセトンを留去する。こうして得られた残渣に氷水 500 ml を加えて析出される結晶を濾別してから、さらにエタノール (C_2H_5OH) によって再結晶させて、下記 (10) 式で示される 3, 5-ビス (ジメチルチオカルバモイルオキシ) 安息香酸メチル 32.2 g を得る。

【0129】

【化 7】



【0130】

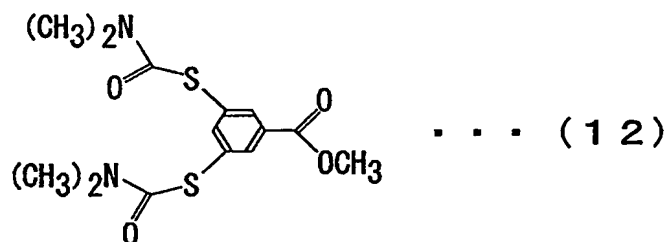
(B) 3, 5-ビス (ジメチルカルバモイルチオ) 安息香酸メチルの製造

(A) で得られた 3, 5-ビス (ジメチルチオカルバモイルオキシ) 安息香酸メチル 32.0 g を、下記 (11) 式で示される 1, 3-ジメチルー 2-イミダ

ゾリジノン 200 ml に還流撹拌させながら加え、220℃～226℃の範囲の温度で保持して転位反応を行う。その後、還流撹拌をさらに2時間行った後、減圧下で1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノンを留去する。こうして得られた残渣に氷水 500 ml を加えて析出される結晶を濾別し、アセトンにより再結晶させて、下記 (12) 式で示される 3, 5-ビス (ジメチルカルバモイルチオ) 安息香酸メチル 25.3 g を得る。

【0131】

【化8】



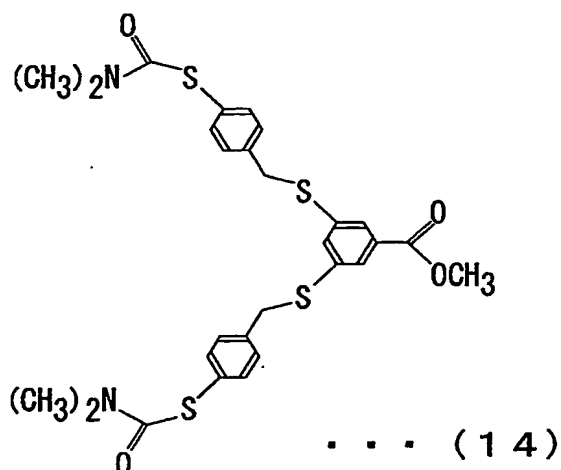
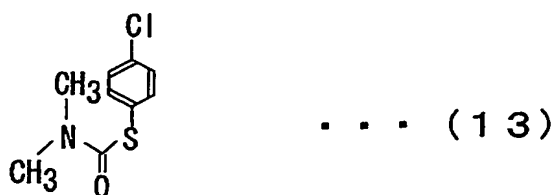
【0132】

(C) 3, 5-ビス (4-ジメチルカルバモイルチオベンジルチオ) -安息香酸メチルの製造

(B) で得られた 3, 5-ビス (ジメチルカルバモイルチオ) 安息香酸メチル 25.0 g をアセトン 300 ml に溶解した後、2.1 倍当量のナトリウムメトキシド (CH_3ONa) を加えて室温で2時間撹拌する。撹拌終了後の溶液に、さらに、下記 (13) 式で示される 4-ジメチルカルバモイルチオベンジルクロリドを 34.0 g 加えて3時間反応させる。反応終了後、減圧下でアセトンを留去する。こうして得られた残渣に氷水 500 ml を加えて析出される結晶を濾別した後、さらにメタノールによって再結晶させて、下記 (14) 式で示される 3, 5-ビス (4-ジメチルカルバモイルチオベンジルチオ) 安息香酸メチル 19.8 g を得る。

【0133】

【化9】



【0134】

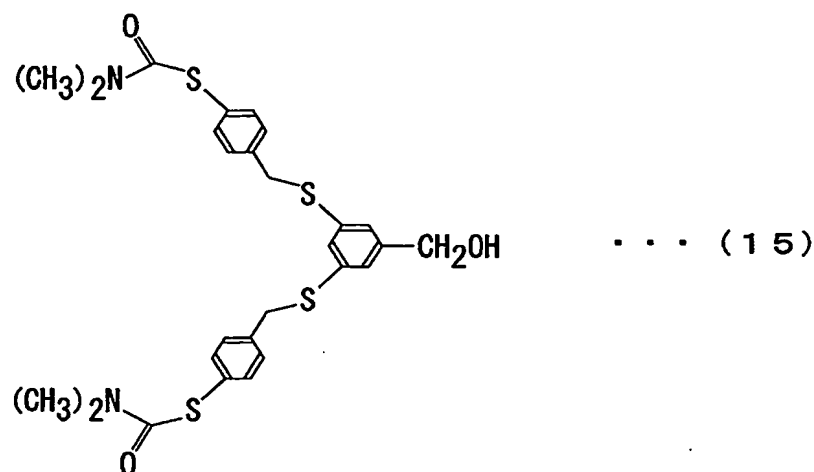
(D) 3, 5-ビス (4-ジメチルカルバモイルチオベンジルチオ) ベンジルアルコールの製造

(C) で得られた 3, 5-ビス (4-ジメチルカルバモイルチオベンジルチオ) 安息香酸メチル 19.5 g をトルエン ($C_6H_5CH_3$) 300 ml に溶解した後、この溶液に、乾燥窒素 (N_2) 気流下及び $5^\circ C \sim 10^\circ C$ の範囲の温度で、1.2 倍当量のナトリウム水素化ビス (2-メトキシエトキシ) アルミニウムを含有する 70% トルエン溶液を攪拌しながら 30 分間で滴下する。滴下終了後、乾燥窒素気流下及び $5^\circ C \sim 10^\circ C$ の範囲の温度でさらに 1 時間反応させる。反応終了後、この溶液を、 $0^\circ C \sim 5^\circ C$ の範囲の温度に冷却した 10% 塩酸 (HCl) 溶液 500 ml に攪拌しながら加えた後、酢酸エチル ($CH_3COOC_2H_5$) 200 ml で 2 回抽出する。抽出後、有機層を、飽和食塩水 (Sat. $NaCl$ aq)、飽和重曹水 (Sat. $NaHCO_3$ aq) で洗浄によって順次洗浄した後、硫酸マグネシウム ($MgSO_4$) で乾燥させる。そして、減圧下で酢酸エチルを留去させた後、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィ (展開溶媒: クロ

ロホルム) によって精製して、下記 (15) 式で示される 3, 5-ビス (4-ジメチルカルバモイルチオベンジルチオ) ベンジルアルコール 18.0 g を得る。

【0135】

【化10】



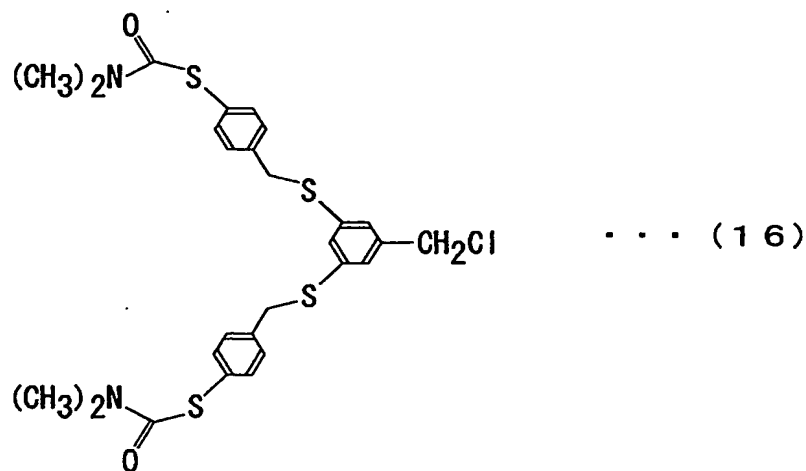
【0136】

(E) 3, 5-ビス (4-ジメチルカルバモイルチオベンジルチオ) ベンジルクロリドの製造

(D) で得られた 3, 5-ビス (4-ジメチルカルバモイルチオベンジルチオ) ベンジルアルコール 18.0 g を四塩化炭素 (CCl_4) 300 ml に溶解した後、この溶液に、乾燥窒素気流下で $5^\circ\text{C} \sim 10^\circ\text{C}$ の範囲の温度で、1.2 倍当量のポリスチレンに担持させたトリフェニルホスフィン (シグマアルドリッチジャパン (株) 製) を攪拌しながら加える。その後、温度を徐々に上昇させて還流攪拌を 2 時間行い、室温まで冷却してポリスチレン樹脂を除去する。除去した樹脂をクロロホルム (CHCl_3) 200 ml で 2 回洗浄した後、減圧下で濃縮させた後、残渣をカラムクロマトグラフィーによって精製して、下記 (16) 式で示される 3, 5-ビス (4-ジメチルカルバモイルチオベンジルチオ) ベンジルクロライド 17.5 g を得る。

【0137】

【化 11】



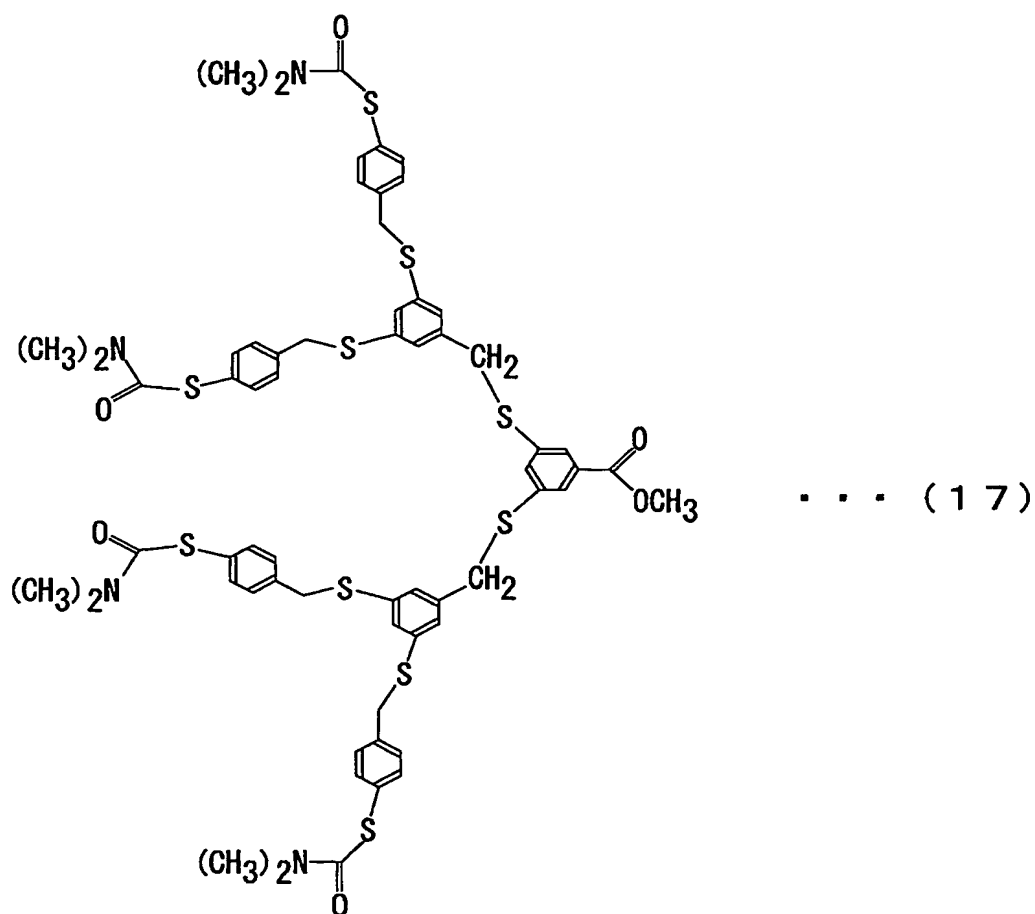
【0138】

(F) 3, 5-ビス [3, 5-ビス (4-ジメチルカルバモイルチオベンジルチオ) ベンジルチオ] 安息香酸メチルの製造

(B) によって得られた 3, 5-ビス (ジメチルカルバモイルチオ) 安息香酸メチル 5.0 g をアセトン 300 ml に溶解した後、さらに 2.1 倍当量のナトリウムメトキシドを加えて室温で 2 時間攪拌する。攪拌終了後、この溶液に、(E) で得られた 3, 5-ビス- (4-ジメチルカルバモイルチオベンジルチオ) -ベンジルクロライドを 17.0 g 加えて 3 時間反応させる。反応終了後、減圧下でアセトンを留去する。こうして得られた残渣をカラムクロマトグラフィ (展開溶媒: クロロホルム) によって精製して、下記 (17) 式で示される 3, 5-ビス [3, 5-ビス (4-ジメチルカルバモイルチオベンジルチオ) ベンジルチオ] 安息香酸メチル 14.2 g を得る。

【0139】

【化12】



【0140】

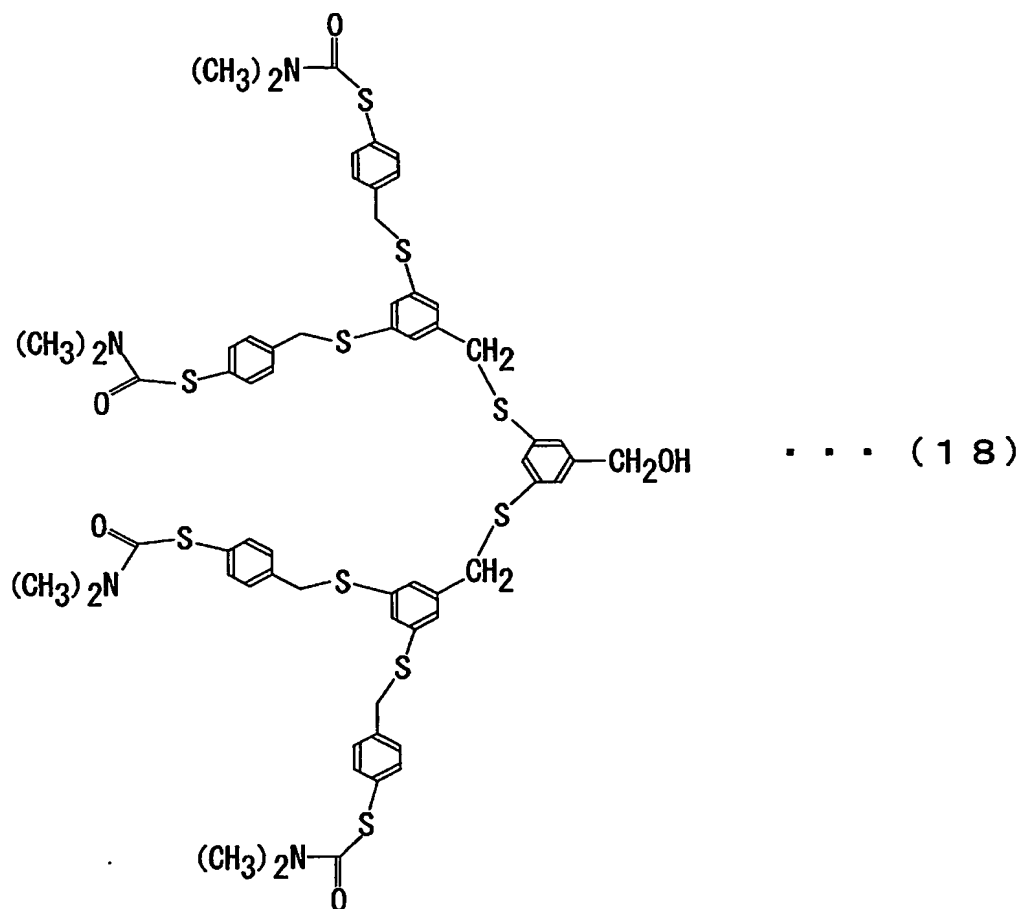
(G) 3, 5-ビス [3, 5-ビス (4-ジメチルカルバモイルチオベンジルチオ) ベンジルチオ] ベンジルアルコールの製造

(F) で得られた 3, 5-ビス [3, 5-ビス (4-ジメチルカルバモイルチオベンジルチオ) ベンジルチオ] 安息香酸メチル 14.0 g をトルエン 200 ml に溶解した後、乾燥窒素気流下及び 5℃～10℃ の範囲の温度で、1.2 倍モルのナトリウム水素化ビス (2-メトキシエトキシ) アルミニウムを含有する 70% トルエン溶液を 30 分間で滴下する。滴下終了後、乾燥窒素気流下及び 5℃～10℃ の範囲の温度でさらに 1 時間反応させる。反応終了後、この溶液を、0℃～5℃ の範囲の温度に冷却した 10% 塩酸溶液 300 ml に攪拌しながら加えた後、酢酸エチル 150 ml で 2 回抽出する。抽出後、有機層を、飽和食塩水及び飽和重曹水で順次洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥させる。そして、減圧

下で酢酸エチルを留去した後、残渣をカラムクロマトグラフィーによって精製して、下記(18)式で示される3,5-ビス[3,5-ビス(4-ジメチルカルバモイルチオベンジルチオ)ベンジルチオ]ベンジルアルコール12.6gを得る。

【0141】

【化13】



【0142】

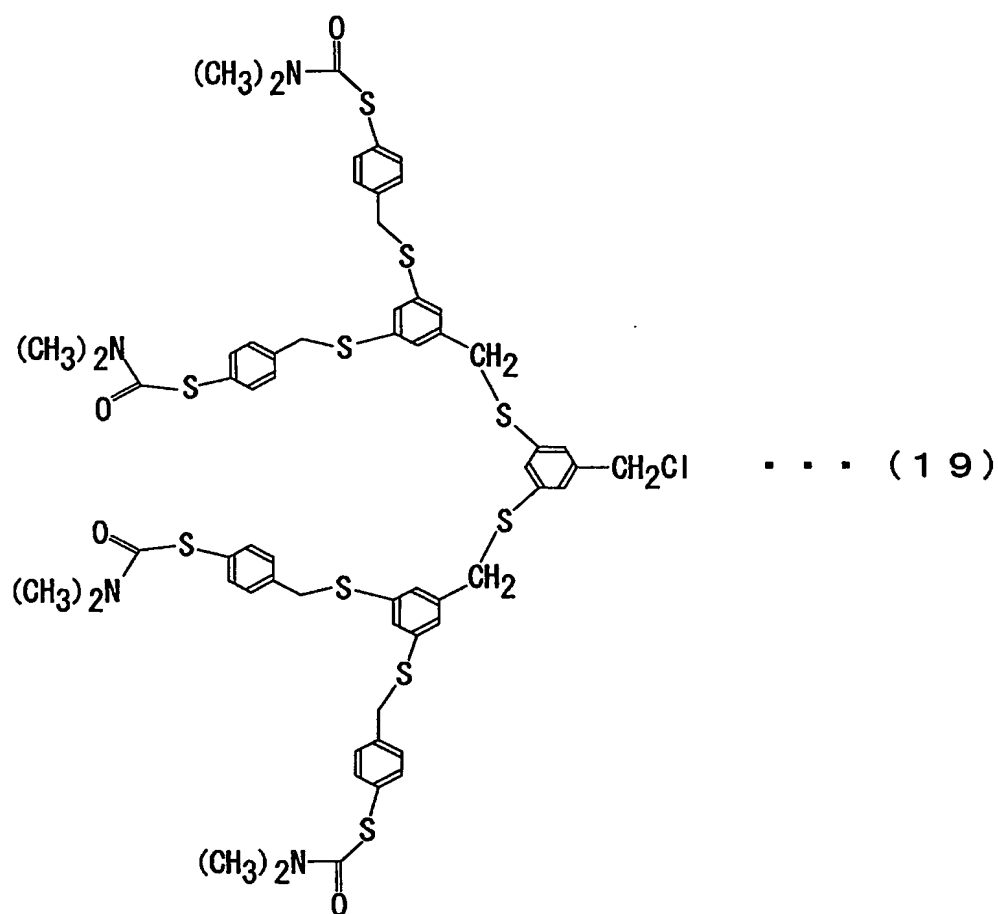
(H) 3,5-ビス[3,5-ビス(4-ジメチルカルバモイルチオベンジルチオ)ベンジルチオ]ベンジルクロリドの製造

(G)で得られた3,5-ビス[3,5-ビス(4-ジメチルカルバモイルチオベンジルチオ)ベンジルチオ]ベンジルアルコール12.5gを四塩化炭素200mlに溶解した後、この溶液に、乾燥窒素気流下及び5℃～10℃の範囲の温度で、1.2倍当量のP S-トリフェニルホスフィンを攪拌しながら加える。

その後、温度を除々に上昇させて還流撹拌を2時間行い、室温まで冷却して樹脂を除去する。除去した樹脂をクロロホルム200mlで2回洗浄した後、減圧下で留去させた後、残渣をカラムクロマトグラフィーによって精製して下記(19)式で示される3,5-ビス[3,5-ビス(4-ジメチルカルバモイルチオベンジルチオ)ベンジルチオ]ベンジルクロリド12.0gを得る。

【0143】

【化14】



【0144】

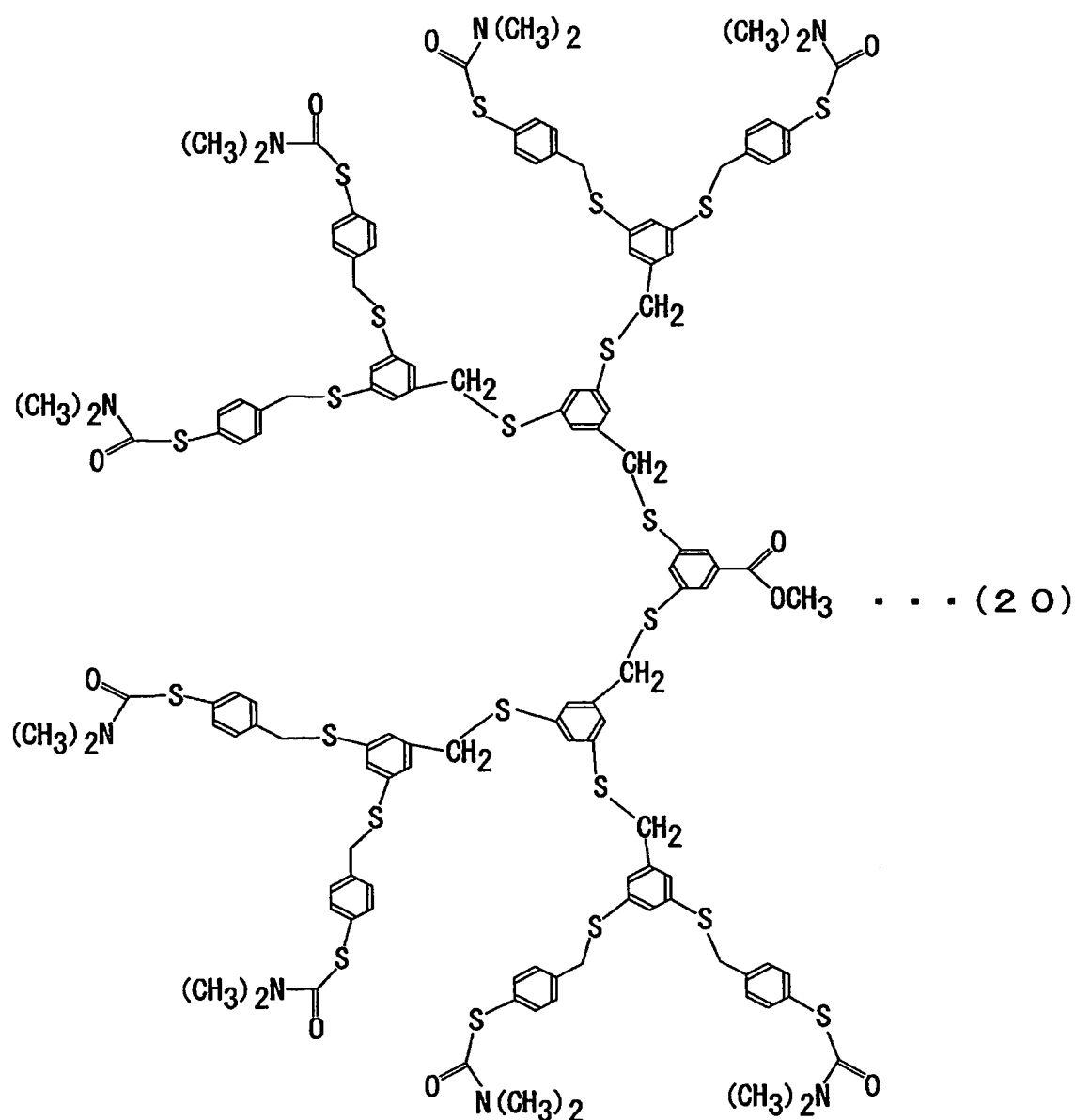
(I) 3,5-ビス{3,5-ビス[3,5-ビス(4-ジメチルカルバモイルチオベンジルチオ)ベンジルチオ]ベンジルチオ}安息香酸メチルの製造

(B) によって得られた3,5-ビス(ジメチルチオカルバモイルチオ)安息香酸メチル3.21gをアセトン300mlに溶解した後、さらに2.1倍当量のナトリウムメトキシドを加えて室温で2時間撹拌する。撹拌終了後、この溶液

に、(H) で得られた 3, 5-ビス [3, 5-ビス (4-ジメチルカルバモイルチオベンジルチオ) ベンジルチオ] ベンジルクロリドを 12.0 g 加えて 3 時間反応させる。反応終了後、減圧下でアセトン进行留去する。こうして得られた残渣をカラムクロマトグラフィーによって精製して、下記 (20) 式で示される 3, 5-ビス {3, 5-ビス [3, 5-ビス (4-ジメチルカルバモイルチオベンジルチオ) ベンジルチオ] ベンジルチオ} 安息香酸メチル 9.81 g を得る。

【0145】

【化15】



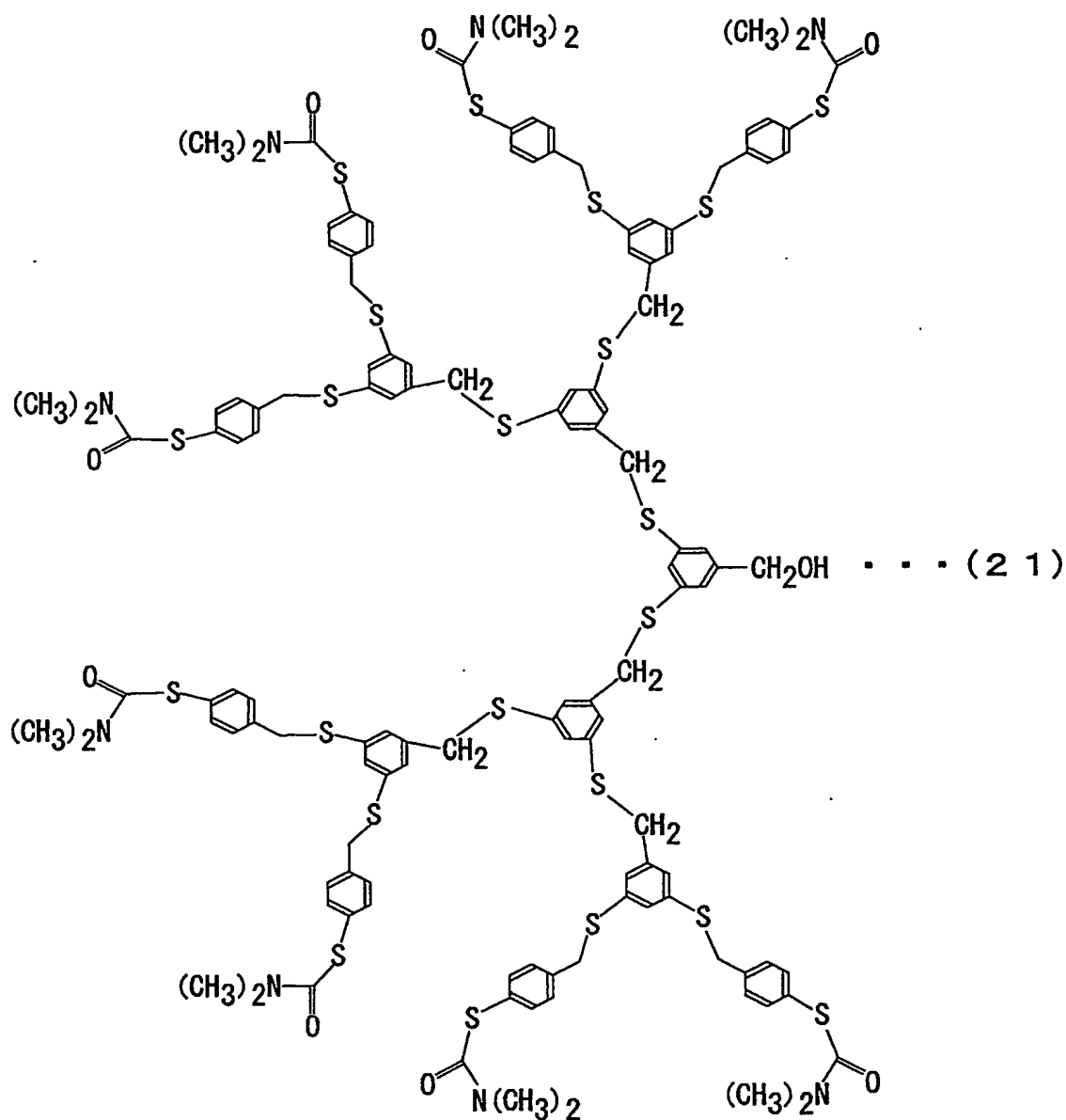
【0146】

(J) 3, 5-ビス {3, 5-ビス [3, 5-ビス (4-ジメチルカルバモイルチオベンジルチオ) ベンジルチオ] ベンジルチオ} ベンジルアルコールの製造

(I) で得られた 3, 5-ビス {3, 5-ビス [3, 5-ビス (4-ジメチルカルバモイルチオベンジルチオ) ベンジルチオ] ベンジルチオ} 安息香酸メチル 9.50 g をトルエン 100 ml に溶解した後、乾燥窒素気流下及び 5℃～10℃の範囲の温度で、1.2 倍モルのナトリウム水素化ビス (2-メトキシエトキシ) アルミニウムを含有する 70 wt % トルエン溶液を 30 分間で滴下する。滴下終了後、乾燥窒素気流下及び 5℃～10℃の範囲の温度でさらに 1 時間反応させる。反応終了後、この溶液を 0℃～5℃の範囲の温度に冷却した 10% 塩酸溶液 150 ml に攪拌しながら加えた後、酢酸エチル 100 ml で 2 回抽出する。抽出後、有機層を、飽和食塩水及び飽和重曹水で順次洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥させる。そして、減圧下で酢酸エチルを留去させた後、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィ (展開溶媒: クロロホルム: ヘキサン = 1: 1) によって精製して、下記 (21) 式で示される 3, 5-ビス {3, 5-ビス [3, 5-ビス (4-ジメチルカルバモイルチオベンジルチオ) ベンジルチオ] ベンジルチオ} ベンジルアルコール 7.20 g を得る。

【0147】

【化16】



【0148】

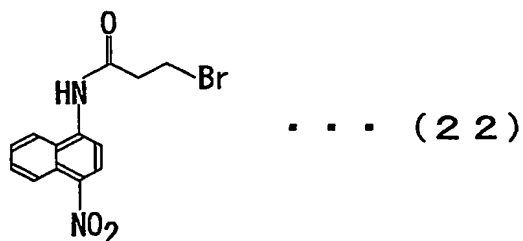
(K) N-(3-ブロモプロピオニル)-4-ニトロ-1-ナフチルアミンの製造

乾燥テトラヒドロフラン溶液 50 ml に、4-ニトロナフチルアミン 3.23 g を溶解した後、この溶液に、乾燥窒素気流下及び 5℃～10℃ の範囲の温度で、乾燥テトラヒドロフラン 10 ml に溶解した 1.1 当量の 3-ブロモプロピオニルクロライドを攪拌しながら滴下する。滴下終了後、乾燥窒素気流下及び 5℃～10℃ の範囲の温度でさらに 2 時間反応させる。反応終了後、減圧下で氷水

50 ml を加えて、酢酸エチル 50 ml で 2 回抽出する。抽出後、有機層を、飽和食塩水及び飽和重曹水で順次洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥させる。その後、減圧下で酢酸エチルを留去した後、残渣を少量のエタノールにより再結晶させて、下記 (22) 式で示される淡黄色の N-(3-ブロモプロピオニール)-4-ニトロ-1-ナフチルアミン 2.65 g を得る。

【0149】

【化 17】



【0150】

(L) 中間励起媒体である、N-[3-{3, 5-ビス {3, 5-ビス [3, 5-ビス (4-メルカプトベンジルチオ) ベンジルチオ] ベンジルチオ} プロピオニール]-4-ニトロ-1-ナフチルアミンの製造

(J) で得られた 3, 5-ビス {3, 5-ビス [3, 5-ビス (4-ジメチルカルバモイルチオベンジルチオ) ベンジルチオ] ベンジルチオ} ベンジルアルコールを、乾燥テトラヒドロフラン 50 ml に溶解する。その後、この溶液に、乾燥窒素気流下及び 0℃～5℃の範囲の温度で、1 当量の水素化ナトリウム (NaH) を含有する 60% オイルサスペンションを加えて、30 分間攪拌する。その後、乾燥窒素気流下及び 0℃～5℃の範囲の温度で、この溶液に、(K) で得られた 2 倍当量の N-(3-ブロモプロピオニール)-4-ニトロ-1-ナフチルアミンを加えて、室温で 2 時間反応させる。反応終了後、さらにクロロホルム 50 ml を加えてから飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥させる。そして、減圧下で濃縮させた後、残渣をアセトン 50 ml に溶解してから 9.0 倍当量のナトリウムメトキサイドを加えて、室温で 2 時間攪拌する。攪拌後、減圧下でアセトンを留去する。こうして得られた残渣に氷水 50 ml を加えて、クロロホルム 30 ml で 2 回抽出する。抽出後、有機層を、飽和食塩水及び飽和

重曹水で順次洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥させる。そして、減圧下でクロロホルムを留去した後、残渣をカラムクロマトグラフィーによって精製して、上記(7)式で示されるN-[3- {3, 5-ビス {3, 5-ビス [3, 5-ビス (4-メルカプトベンジルチオ) ベンジルチオ] ベンジルチオ} ベンジルオキシ} -プロピオニール]-4-ニトロ-1-ナフチルアミン 0.62 gを得る。

【0151】

続いて、中間励起媒体 18 a であるN-[3- {3, 5-ビス {3, 5-ビス [3, 5-ビス (4-メルカプトベンジルチオ) ベンジルチオ] ベンジルチオ} ベンジルオキシ} -プロピオニール]-4-ニトロ-1-ナフチルアミンの支持体 12 への固定を、以下の手順で行う。

【0152】

まず、N-[3- {3, 5-ビス {3, 5-ビス [3, 5-ビス (4-メルカプトベンジルチオ) ベンジルチオ] ベンジルチオ} ベンジルオキシ} -プロピオニール]-4-ニトロ-1-ナフチルアミンの 0.1 mmol/L クロロホルム溶液を調製する。そして、このクロロホルム溶液を、支持体 12 の金表面にディップコート法によって塗布する。その後、金表面をクロロホルムで洗浄する。洗浄後、支持体 12 の金表面と結合している、メルカプト基を具えるプローブ分子構造体である中間励起媒体 18 a は、当該支持体 12 に固定された状態で残留している。こうして支持体 12 の先端に、中間励起媒体 18 a が 1 個固定されたプローブ (或いは、光励起三重項プローブとも称する。) 25 が得られる。尚、この構成例では、支持体 12 の先端に 1 個の中間励起媒体を固定させたが、複数個の中間励起媒体を固定しても良い。また、中間励起媒体 18 a を支持体 12 に固定させる方法は上述に限定されず、例えば、露出させた端面に金粒子をさらに吸着させて支持体 12 の表面積をより一層縮小させた後、この金粒子に中間励起媒体 18 a を固定するなどの任意好適な方法を用いることができる。

【0153】

また、この分子結合装置 100 は、主として、プローブ 25、ガラス基板 24、スキャナ 36、カンチレバ 38、レーザ 42 及び光検出部 44 を具えているこ

とから AFM としての機能を併せて具えているが、この限りではない。

【0154】

続いて、この分子結合装置 100 を用いた分子結合方法について、図 4 (A) から (C) を参照して説明する。

【0155】

この実施の形態では、支持体 12 に固定された中間励起媒体 18 a による光増感反応を利用する。具体的には、光増感反応のうち、第 1 の実施の形態と同様に、励起三重項エネルギー移動を利用した重合反応について説明する。

【0156】

先ず、ガラス基板 24 上に、第 1 の実施の形態の方法と同様の方法により、単量体である、N,N,N,N-テトラ {3-[3-(3-フェニルアクロイール)-プロピールアミノ]-プロピール}-1,3-ジアミノプロパン 26 を塗布して固定する。これら単量体 26 は、プローブ 25 で走査されるプローブ走査対象物質である。

【0157】

その後、N,N,N,N-テトラ {3-[3-(3-フェニルアクロイール)-プロピールアミノ]-プロピール}-1,3-ジアミノプロパン 26 からなる LB 膜を有する基板 24 をスキャナ 36 (図 3 (A) 参照) に設置して、ガラス基板 24 上の N,N,N,N-テトラ {3-[3-(3-フェニルアクロイール)-プロピールアミノ]-プロピール}-1,3-ジアミノプロパン 26 とプローブ 25 の N-[3-{3,5-ビス [3,5-ビス (4-メルカプトベンジルチオ) ベンジルチオ] ベンジルチオ} ベンジルオキシ] プロピオニール]-4-ニトロ-1-ナフチルアミン 18 a とを所定間隔で対向配置させる (図 4 (A))。中間励起媒体 18 a に外部エネルギーを供給していないこの段階では、励起三重項エネルギー移動は発生しない。また、このときのガラス基板 24 表面、従って単量体 26 と、支持体 12 に固定された中間励起媒体 18 a との間隔を、励起三重項エネルギー移動を有効に行うために最大でも 2 nm とするのが好ましく、励起一重項エネルギー移動の場合には最大でも 10 nm とするのが好ましい。このような間隔に設定することによって、中間励起媒体と第 1 の分子間のエネルギー移動を

効果的に行える。

【0158】

その後、光源である水銀セキノンランプ16から、中間励起媒体18aに外部エネルギーとなる励起光を供給（すなわち、照射）する。

【0159】

具体的には、中間励起媒体18aに励起光を照射するに当たり、制御装置46は、光検出部44が検知するプローブ25の変位に関する信号に基づいて、発振器48によってピエゾ加振部40とシャッタ50とを連動させ、プローブ25の先端とN,N,N,N-テトラ {3-[3-(3-フェニルアクロイール)-プロピールアミノ]-プロピール}-1,3-ジアミノプロパン26とが所定距離接近したときに励起光が中間励起媒体18aに照射されるように制御する。すなわち、制御装置46によって、プローブ25をガラス基板24に対して鉛直方向に振動させるとともに、プローブ25の先端にある中間励起媒体18aと単量体26とが最も接近した時に、中間励起媒体18aに励起光を照射させる。ここでは、中間励起媒体18aに対して、通過可能波長域405nm及び半値幅10nmのバンドパスフィルタ51を通過させた水銀キセノンランプ16からの照射光を、 2 mW/cm^2 の照射強度でパルスの、すなわち断続的に照射する。このときの照射光強度は、最少でも、1つの中間励起媒体18aに対し1個の光子が当たって励起されるような強度とすれば良く、装置構成や材料等によって任意好適に設定できる。

【0160】

外部エネルギーが照射されると、支持体12に固定されている中間励起媒体18aは励起して、一重項励起状態を経て励起三重項状態18bとなる。詳細には、中間励起媒体18bのうち、光増感分子としての機能を有するプローブ枝部182aが励起状態182bとなる。

【0161】

その結果、励起三重項状態の中間励起媒体18bから、この中間励起媒体18bの周辺にある第1の分子28aに、結合用エネルギーの移動である励起三重項エネルギー移動が起こる。具体的には、中間励起媒体18bから、励起三重項エ

エネルギーの到達範囲内、すなわち 2 nm 以内の距離にある第 1 の分子 28 a に対して、励起三重項エネルギー移動が起こる。すなわち、中間励起媒体 18 a が 1 回励起される毎に、第 1 の分子 28 a が有する結合性残基の 1 つが励起されて、励起状態の結合性残基を有する第 1 の分子 28 b となる。ここでは、中間励起媒体 18 a の 1 回の励起によって、第 1 の分子 28 a が有する 4 つの桂皮酸基のうちの 1 つが励起される（図 4（B））。

【0162】

すなわち、この実施の形態によれば、中間励起媒体 18 b から励起三重項エネルギーの到達範囲内にある第 1 の分子 28 a に対してのみ、励起三重項エネルギー移動を選択的に起こすことができる。

【0163】

その結果、励起三重項状態である第 1 の分子 28 b と、当該第 1 の分子 28 b の周辺にある、第 1 の分子 28 b と結合されるべき被結合対象物である第 2 の分子 30 とが重合反応によって結合する。

【0164】

詳細には、単量体 26 間或いは単量体 26 内で、ベンジル位の二重結合が付加重合してシクロブタン化しシクロブタン環を有する重合体となる。すなわち、この構成例では、1 回の中間励起媒体 18 a の励起によって励起された、第 1 の分子 28 a の桂皮酸基のうちの 1 つが、第 2 の分子 30 が有する 4 つの桂皮酸基の 1 つと結合する。又は、第 2 の分子 30 が第 1 の分子 28 a 自身である場合には、1 回の中間励起媒体 18 a の励起によって励起された、第 1 の分子 28 a の桂皮酸基うちの 1 つのが、当該第 1 の分子 28 a の他の 3 つの桂皮酸基のうちの 1 つと結合する。尚、重合体パターンは重合条件等によって相違するため、目的や設計に応じて任意好適な重合体パターンを選択することができる。

【0165】

こうして、ガラス基板 24 上に、重合体 32 を形成することができる（図 4（C））。

【0166】

この構成例では、中間励起媒体 18 a に励起光を照射しない限り励起三重項エ

エネルギー移動は起こらない。そのうえ、中間励起媒体 18 a と第 1 の分子 28 a とを十分に接近させた状態で、すなわち、第 1 の分子 28 a を、中間励起媒体 18 a から発生する結合用エネルギーによって励起状態にすることができる距離に配置して、励起光の照射を行っている。

【0167】

その結果、この構成例では、励起三重項エネルギー移動を有効に行うことができるうえに、ガラス基板 24 上での重合体パターン 32 の位置精度及び分解能を、中間励起媒体に基づいて 1 分子単位で制御することができる。

【0168】

さらに、この実施の形態では、プローブ 25 を、ガラス基板 24 上方の他の位置に移動すなわち走査させて上述と同様の方法を繰り返し行うことにより、ガラス基板 24 上に所定の重合体パターンを形成することができる。

【0169】

その後、第 1 の実施の形態と同様の方法により、重合体パターン 32 のみをガラス基板 24 上に残存させる。こうして、励起光の照射に対応して形成された重合体パターン 32 を、分子結合装置 100 が具える AFM 機能によって確認することができる。

【0170】

上述した説明から明らかなように、この実施の形態によれば、第 1 の実施の形態と同様の効果を期待することができる。すなわち、第 1 の実施の形態と同様に、ガラス基板に対する支持体の位置決め精度を 1 nm 以下で行うことにより、1 分子単位の分解能を再現性良く得ることができる。

【0171】

そのため、この実施の形態では、プローブ 25 をガラス基板 24 上で走査させることにより、例えば、1 分子幅の分子線からなる分子配線を作製することができる。尚、分子配線を作製する場合には、1 回の中間励起媒体の励起によって、基板上の分子同士が次々となだれ的に重合するような中間励起媒体 18 a 及び単量体 26 の組み合わせを選択するのが場合によっては効果的である。

【0172】

さらに、この実施の形態によれば、プローブ 25 の先端に、プローブよりも柔らかい中間励起媒体 18 a が固定されている。そのため、プローブ本体 23 自体がガラス基板 24 に直接接触することによって、プローブ本体 23 が劣化するのを抑制できる。

【0173】

<第3の実施の形態>

図5及び図6を参照して、この発明の第3の実施の形態につき説明する。この実施の形態では、中間励起媒体として光触媒を具えるプローブであるとともに、光励起電子移動によるラジカル反応を利用して分子を所望位置に配置する点が第2の実施の形態との主な相違点である。

【0174】

図5(A)に示すように、この実施の形態の分子結合装置 200 は、プローブ 85 の構成以外は、第2の実施の形態で説明した分子結合装置 100 の構成と同様であるので、その具体的な説明を省略する。

【0175】

この実施の形態の分子結合装置 200 のプローブ 85 について、以下詳細に説明する。

【0176】

図5(B)に示すように、プローブ 85 は、主として、プローブ本体である支持体 86 と、当該支持体 86 に固定された中間励起媒体 88 a とを具えている。

【0177】

この実施の形態の支持体 86 は、ガラスからなる内径 8 nm のナノピペットプローブである。このプローブは、例えば、ガラスからなる外径 1 mm のキャピラリーチューブをピペットプラー（サッター社製 P2000）で引き延ばして得られる。

【0178】

また、この実施の形態では、中間励起媒体 88 a として、光触媒である（或いは光活性触媒とも称する。）粒径約 10 nm の二酸化チタン (TiO_2)（以下、チタニアとも称する。）粒子を用いる。尚、中間励起媒体 88 a はこれに限定

されず、光触媒として機能するものを任意好適に選択することができる。また、中間励起媒体 88a として、光触媒のほかに光増感分子を用いることができる。

【0179】

続いて、中間励起媒体であるチタニア粒子 88a の支持体 86 の固定を、以下の手順で行う。

【0180】

まず、チタニア粒子の分散水溶液 0.1 wt% を調整する。そして、この分散水溶液中に、前述したナノピペットプローブ 86 の一端を浸し、他端から真空ポンプによって分散水溶液を吸引する。これにより、ナノピペットプローブ 86 の先端にチタニア粒子が物理吸着によって 1 粒子だけ固定された、プローブ（光励起電子移動プローブとも称する。）85 が得られる。尚、この構成例のプローブ 85 は、プローブ本体としての支持体 86 の先端に中間励起媒体であるチタニア粒子 88a を 1 粒子固定させたが、複数個の粒子を支持体 86 に固定しても良い。また、中間励起媒体 88a を支持体 86 に固定させる方法は上述に限定されず、任意好適な方法を用いることができる。

【0181】

続いて、この分子結合装置 200 を用いた分子結合方法について、図 6 (A) から (C) を参照して説明する。

【0182】

この実施の形態では、支持体 86 に固定された中間励起媒体 88a による光増感反応を利用する。具体的には、光増感反応のうち、励起された中間励起媒体と後述する第 1 の分子との間の電子移動（或いは、光励起電子移動とも称する。）によって結合反応が起こる例につき説明する。尚、光触媒を用いた光触媒反応の一つである光励起電子移動に関する詳細については、“Solar light induced carbon-carbon bond formation via TiO₂ photocatalysis”, Laura Cermenati, Christoph Richter and Angelo Albini, Chem. Commun., 805-806 (1998) に記載されている。

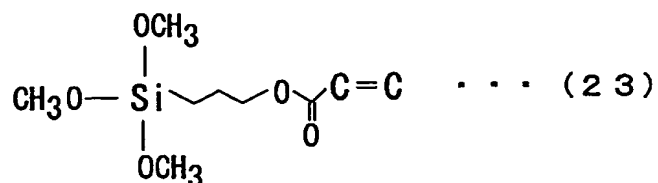
【0183】

まず、固定部材（支持部材とも称する。）であるガラス基板 24 上に、下記（

23) 式で示されるシランカップリング剤である 3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン (信越化学工業 (株) 製 信越シリコーン) 90 を固定する。

【0184】

【化18】



【0185】

具体的には、先ず、酢酸水溶液 (濃度 0.05 wt% ~ 0.1 wt%) をよく攪拌しながら、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシランを濃度 0.2 wt% となるまでゆっくり滴下する。滴下終了後、さらに 60 分間攪拌を行った後、孔径 0.45 μm のフィルターカートリッジで濾過する。

【0186】

こうして得られた濾液をディップコート法によって塗布した後、70℃の温度で1分間乾燥させることにより、ガラス基板24上に3-アクリロキシプロピルトリメトキシシランを固定することができる。3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン90は、光励起電子移動によって励起される後述する結合性残基を有する第1の分子92aの被結合対象物である、結合性残基を有する第2の分子となる。この第1の分子は、後の結合反応によって基板24に固定されることから被固定分子と称する場合もある。また、第2の分子は、予めガラス基板24に固定されていることから固定分子と称する場合もある。

【0187】

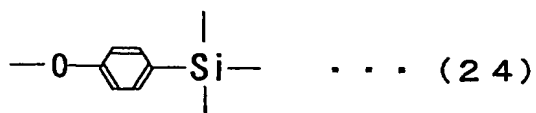
その後、第2の分子90を具えるガラス基板24を、スキャナ (図5 (A) 参照) に設置して、ガラス基板24上の第2の分子90とプローブ85のチタニア粒子88aとを所定間隔で対向配置させる (図6 (A))。中間励起媒体であるチタニア粒子88aに外部エネルギーを供給していないこの段階では、光励起電子移動は発生しない。

【0188】

その後、チタニア粒子 88a とガラス基板 24 との間に、ラジカル生成基を有する第 1 の分子として、下記 (24) 式で示される 4-メトキシベンジルトリメチルシランを適量供給する。ここでは、例えば、4-メトキシベンジルトリメチルシラン 0.2 g を 40 ml のアセトニトリル (CH_3CN) に溶かした溶液を供給する。

【0189】

【化 19】



【0190】

その後、第 2 の実施の形態と同様の方法の方法で、第 2 の水銀キセノンランプ 16 から、チタニア粒子 88a に外部エネルギーとなる励起光を供給（すなわち、照射）する。ここでは、通過可能波長域 365 nm 及び半値幅 50 nm のバンドパスフィルタ 51 を通過させた水銀キセノンランプ 16 からの照射光を、 2 mW/cm^2 の照射強度でパルスの、すなわち断続的に照射する。このときの照射光強度は、最少でも、1 つの中間励起媒体 18a に対し 1 個の光子が当たって励起されるような強度とすれば良く、装置構成や材料等によって任意好適に設定できる。

【0191】

外部エネルギーが照射されると、支持体 86 に固定されているチタニア粒子 88a は励起して、励起状態（或いは、活性状態ともいう。）のチタニア粒子 88b となる。

【0192】

その結果、チタニア粒子 88b と該チタニア粒子 88b の周辺にある第 1 の分子 92a との間で光励起電子移動（ここでは、第 1 の分子 92a から励起状態のチタニア粒子 88b への電子供与の場合について説明するが、逆に、励起状態のチタニア粒子 88b から第 1 の分子 92a への電子供与の場合もある。）が起こる。すなわち、チタニア粒子 88b と、当該チタニア粒子 88b へ電子の移動が

可能な範囲内にある第1の分子92aとの間で、光励起電子移動が起こる。この電子移動により、第1の分子92aは、酸化されて励起状態であるラジカルイオン92bとなる(図6(B))。尚、ラジカルの生成は、チタニア粒子88aの1回の励起につき1個生成される。

【0193】

その結果、ラジカルイオンとなった第1の分子92bと、当該ラジカルイオン92bの周辺にある所定の被結合対象物である第2の分子90とがラジカル反応によって結合して結合体94を生成する(図6(C))。この結合体94は、第1の分子92aとして機能する骨格をもつ分子構造体であることから、この結合によって、第1の分子92aを、ガラス基板24上の所定位置に実質的に固定することができる。この構成例では、チタニア粒子88aの1回の励起につき、第1の分子92aの1分子を所定位置に固定することができる。

【0194】

その後、第2の実施の形態と同様にして、プローブ25をガラス基板24上面の他の位置に移動させて上述と同様の方法を繰り返し行い、ガラス基板24上に第1の分子の1分子を順次配置、すなわち固定することができる。尚、このとき固定する第1の分子としては、目的や設計に応じて種々の機能性分子を用いることができる。

【0195】

その後、第2の実施の形態と同様の方法により、結合体94のみを、ガラス基板24上に残存させる。こうして、励起光照射に対応して形成された結合体94を、分子結合装置200が具えるAFM機能によって確認することができる。

【0196】

上述した説明から明らかなように、この実施の形態によれば、支持体に固定された中間励起媒体を励起させることにより発生する電子移動を利用して、被固定分子を所定位置に配置することができる。

【0197】

その結果、この実施の形態では、励起状態が安定である中間励起媒体を1回励起させることにより、中間励起媒体から生ずる物理的作用に基づいて、被固定分

子1分子を所定位置に高精度で固定することができる。すなわち、この構成例によれば、1分子単位の分解能で分子を配置することが可能である。

【0198】

したがって、例えば、第1の分子を機能性分子として、当該機能性分子を基板上の所望位置に配置することにより、オプトエレクトロ素子等の分子デバイスを作製することができる。

【0199】

尚、この実施の形態のように、半導体を用いた中間励起媒体88aによる酸化によってラジカルイオン92bを生成する場合には、中間励起媒体88aとして、励起状態の中間励起媒体88bの価電子帯電位がラジカルイオン生成基の酸化電位より高いものを用いれば良い。よって、これら組み合わせは、目的や設計に応じて任意好適に選択することができる。さらに、必要に応じて、第1の分子を供給する際に、光励起によって伝導帯に励起された電子を受け取るアクセプターを、当該第1の分子と併せて供給しても良い。この場合のアクセプターとしては、当該アクセプターの還元電位が中間励起媒体の伝導帯電位よりも低いものであれば良く、中間励起媒体がチタニアの場合には、一例として、マレイン酸を用いることができる。さらに、この実施の形態では、被結合対象物を第2の分子としたが、分子以外の基板等の物体を被結合対象物としても良い。また、ラジカルイオンとなる分子を固定分子とし、被結合対象物を被固定分子とした構成としても良い。

【0200】

また、中間励起媒体88aとしては、半導体だけでなく光増感分子を用いることもできる。光増感分子を用いた光励起電子移動の場合には、光増感分子の励起状態での還元電位がラジカル生成基の酸化電位よりも高いものを選べば良い。よって、これら組み合わせは、目的や設計に応じて任意好適に選択可能であるが、例えば、光増感分子として1、4-ナフタレンジカルボニトリルを用い、トルエンを第1の分子として配置することができる。また、この場合のアクセプターとしては、アクセプターの還元電位が光増感分子の基底状態の還元電位よりも高い物であれば良い。尚、詳細については、文献1: "Radical addition to alkenes

via electron transfer photosensitization." M. Fagnoni, M. Mella, and A. Albini, J. Am. Chem. Soc. 117, 7877 (1995)、及び文献2: "Electron-transfer-photosensitized conjugate alkylation." M. Fagnoni, M. Mella, and A. Albini, J. Org. Chem. 63, 4026 (1998)に記載されている。

【0201】

以上、この発明は、上述した実施の形態の組み合わせのみに限定されない。よって、任意好適な段階において好適な条件を組み合わせ、この発明を適用することができる。

【0202】

例えば、上述した第1及び第2の実施の形態では光励起エネルギー移動を利用したが、光励起電子移動を利用した構成であっても良い。一方、上述した第3の実施の形態では光励起電子移動を利用したが、光励起エネルギー移動を利用した構成であっても良い。

【0203】

また、上述した各実施の形態では、中間励起媒体に対する外部エネルギーを光の照射としたが電子やイオン等の照射であっても良く、目的や設計に応じて任意好適に選択することができる。

【0204】

【発明の効果】

上述した説明から明らかなように、この発明によれば、支持体に固定された中間励起媒体を励起させることにより、励起された中間励起媒体の周辺にある結合性残基を有する第1の分子と、当該第1の分子と結合されるべき被結合対象物とを、選択的に結合させることができる。

【0205】

その結果、第1の分子と被結合対象物との結合を、中間励起媒体の安定した励起状態を介して行うことができるうえに、中間励起媒体に基づいて1分子単位の分解能を制御性良く得ることができる。

【0206】

また、上述した各実施の形態では、固定部材としてガラス基板を用いたが、ガ

ラス基板の代わりに、例えば、シリコン基板、金基板等を用いても良く、これらを用いた場合でも 1 分子単位の分解能を得ることが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

(A) 及び (B) は、この発明の第 1 の実施の形態の分子結合装置の説明に供する概略部分断面図である。

【図 2】

(A) から (C) は、この発明の第 1 の実施の形態の分子結合方法の説明に供する概略部分断面図である。

【図 3】

(A) 及び (B) は、この発明の第 2 の実施の形態の分子結合装置の説明に供する概略部分断面図である。

【図 4】

(A) から (C) は、この発明の第 2 の実施の形態の分子結合方法の説明に供する概略部分断面図である。

【図 5】

(A) 及び (B) は、この発明の第 3 の実施の形態の分子結合装置の説明に供する概略部分断面図である。

【図 6】

(A) から (C) は、この発明の第 3 の実施の形態の分子結合方法の説明に供する概略部分断面図である。

【符号の説明】

10、100、200：分子結合装置

12、70、86：支持体

16：光源（外部エネルギー供給源）

18a、72a：光増感分子（中間励起媒体）

18b、72b、88b：励起状態の光増感分子（中間励起媒体）

22：キャピラリーチューブ

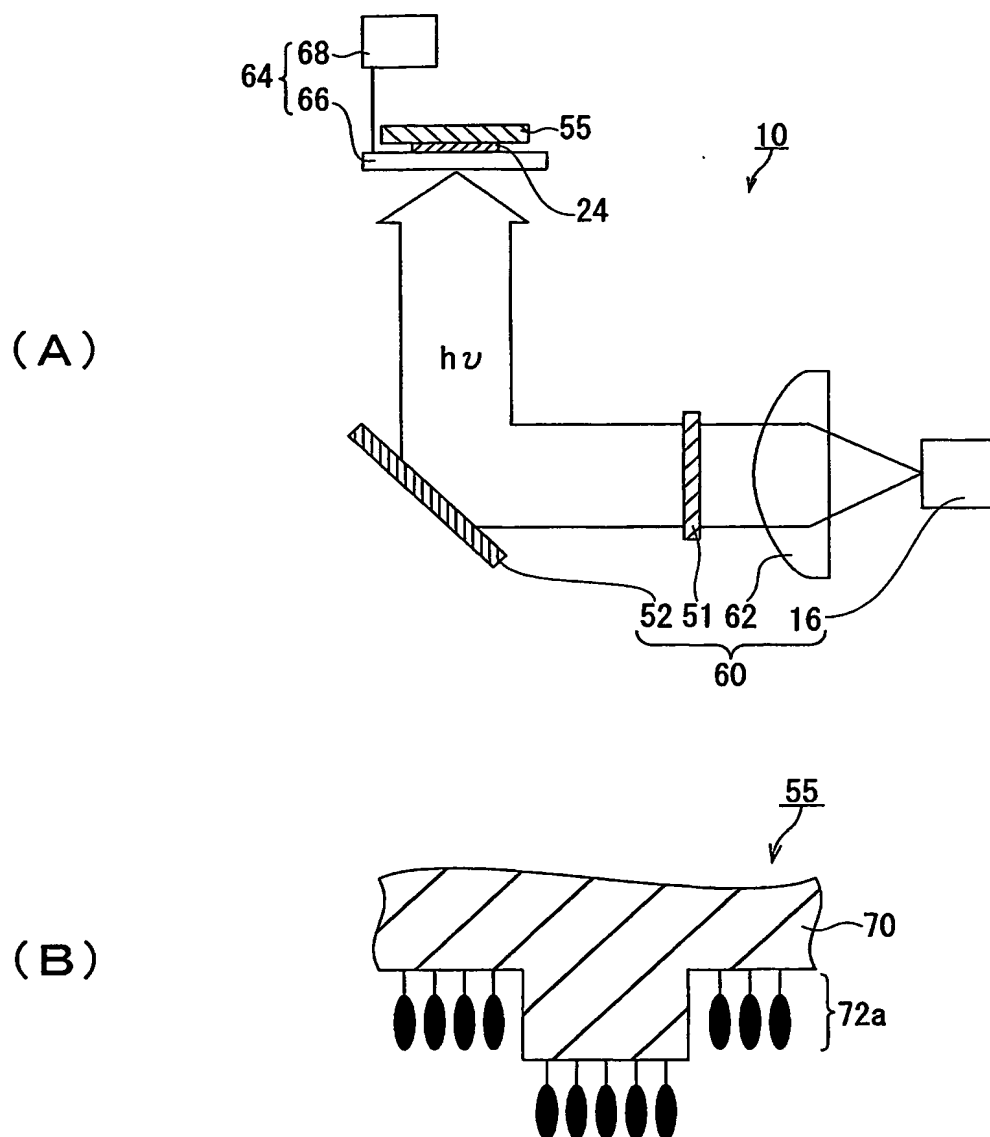
23：プローブ本体

24: ガラス基板 (固定部材)
25、85: プローブ
26: 単量体
27、60: 外部エネルギー供給部
28a、92a: 第1の分子 (結合性残基を有する第1の分子)
28b、92b: 励起状態の第1の分子
30、90: 第2の分子 (結合性残基を有する第2の分子)
32: 重合体
36: スキャナ
38: カンチレバ
40: ピエゾ加振部
42: レーザ
44: 光検出部
46: 制御装置
48: 発振器
50: シャッタ
51: フィルタ
52: ミラー
54: レンズ
55: マスク部
62: レンズ
64: 固定装置
66: ステージ
68: 真空ポンプ
76: 重合体パターン
88a: チタニア粒子 (中間励起媒体)
94: 固定された第1の分子骨格を有する分子 (結合体)
181: 結合枝部
182a: プローブ枝部

1 8 2 b : 励起状態のプローブ枝部

【書類名】 図面

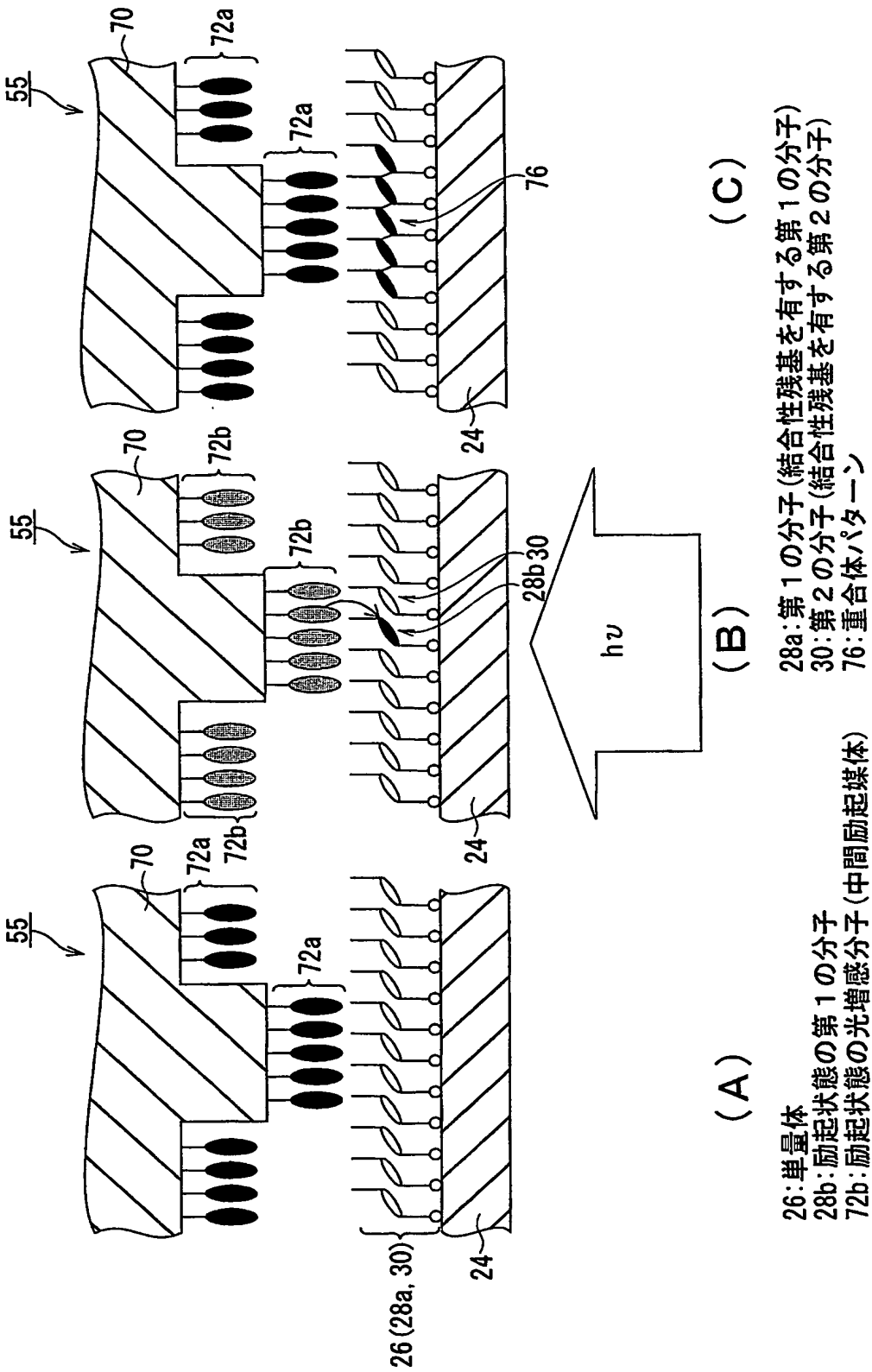
【図 1】



- | | |
|---------------------|---------------------|
| 10: 分子結合装置 | 16: 光源 (外部エネルギー供給源) |
| 24: ガラス基板 (支持部材) | 51: フィルタ |
| 52: ミラー | 55: マスク部 |
| 60: 外部エネルギー供給部 | 62: レンズ |
| 64: 固定装置 | 66: ステージ |
| 68: 真空ポンプ | 70: 支持体 |
| 72a: 光増感分子 (中間励起媒体) | |

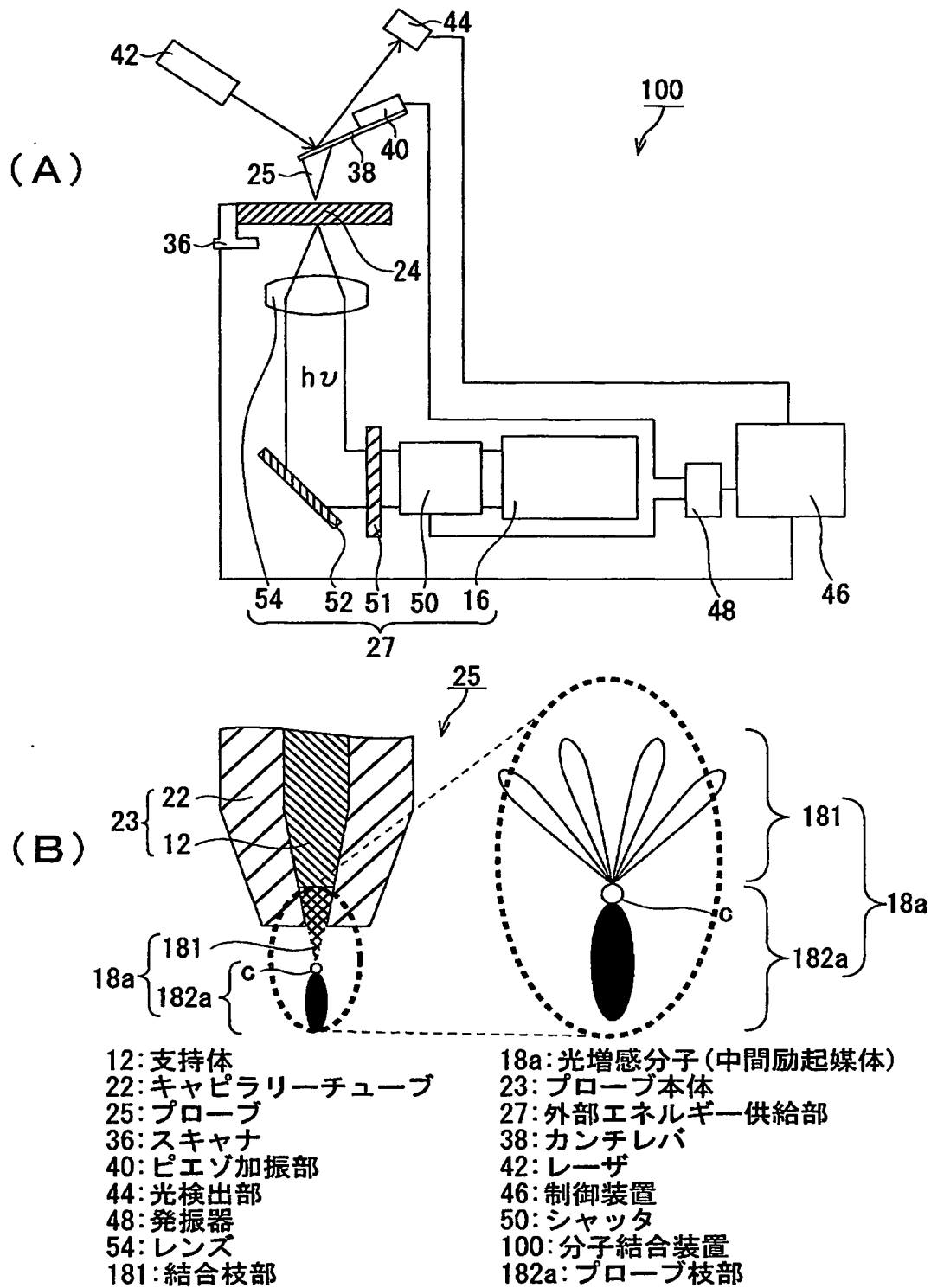
この発明の第1の実施の形態の分子結合装置

【図 2】



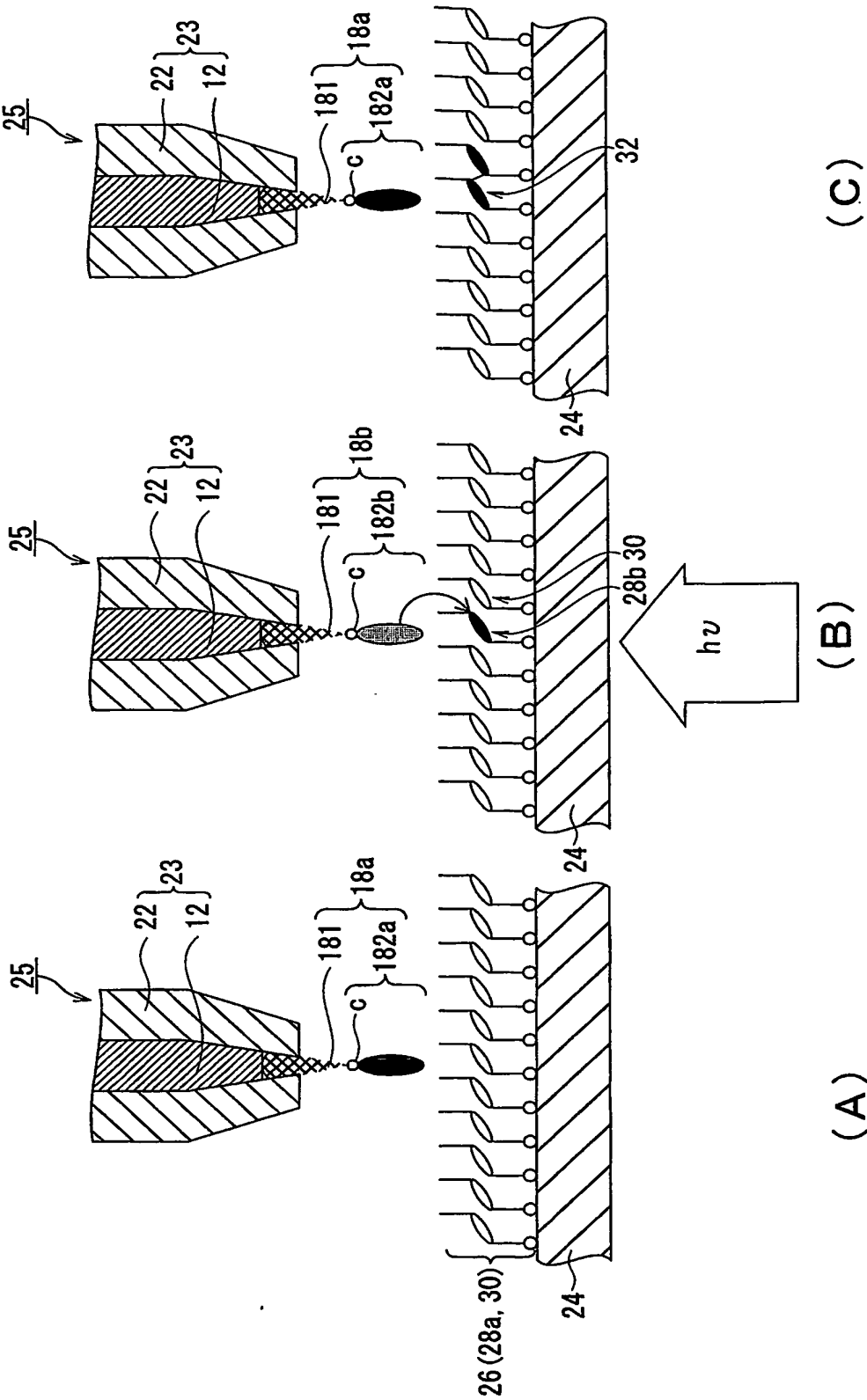
この発明の第1の実施の形態の分子結合方法

【図 3】



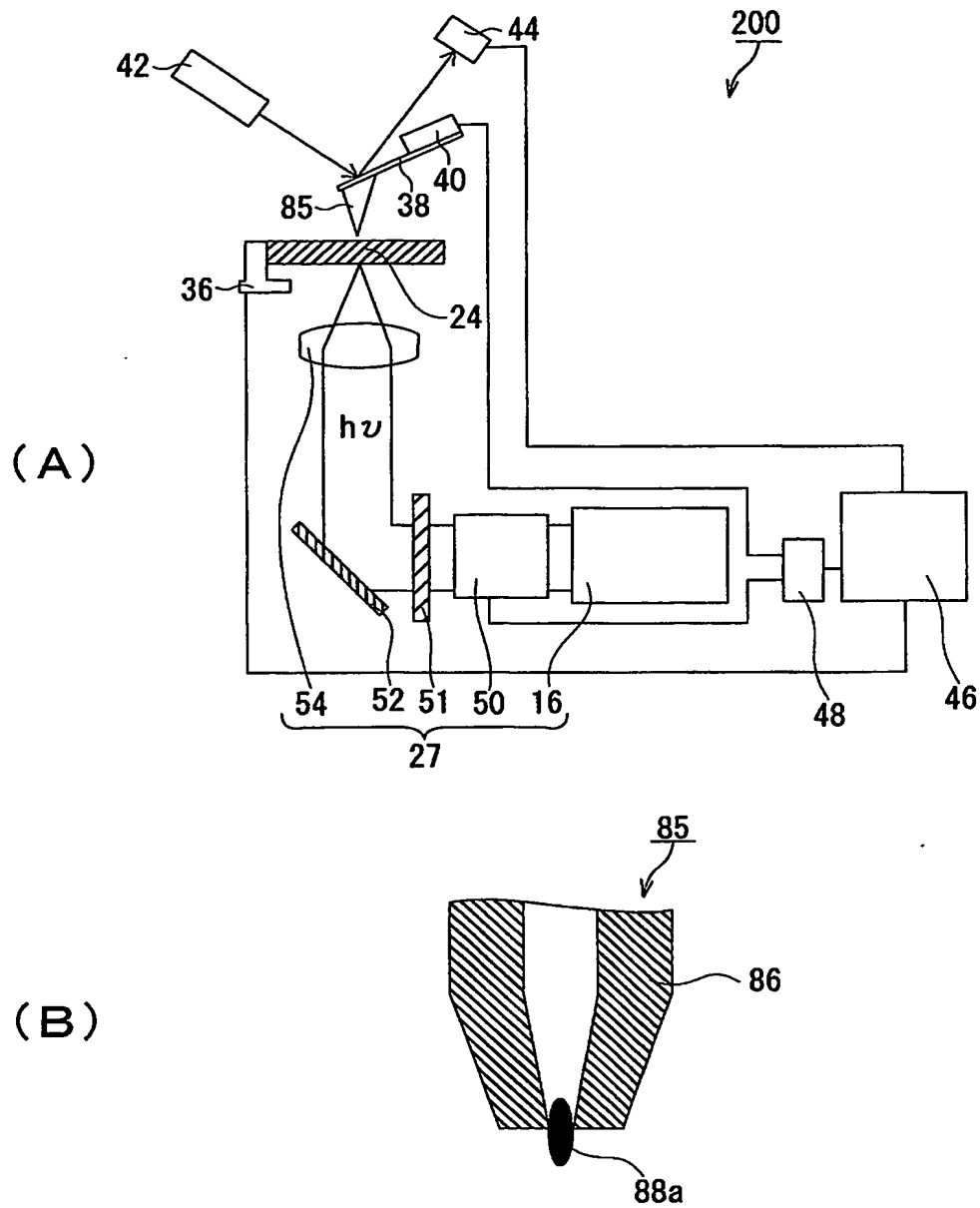
この発明の第 2 の実施の形態の分子結合装置

【図 4】



18b: 励起状態の光増感分子(中間励起媒体)
 182b: 励起状態のプロープ枝部
 32: 重合体
 この発明の第 2 の実施の形態の分子結合方法

【図 5】



85: プローブ

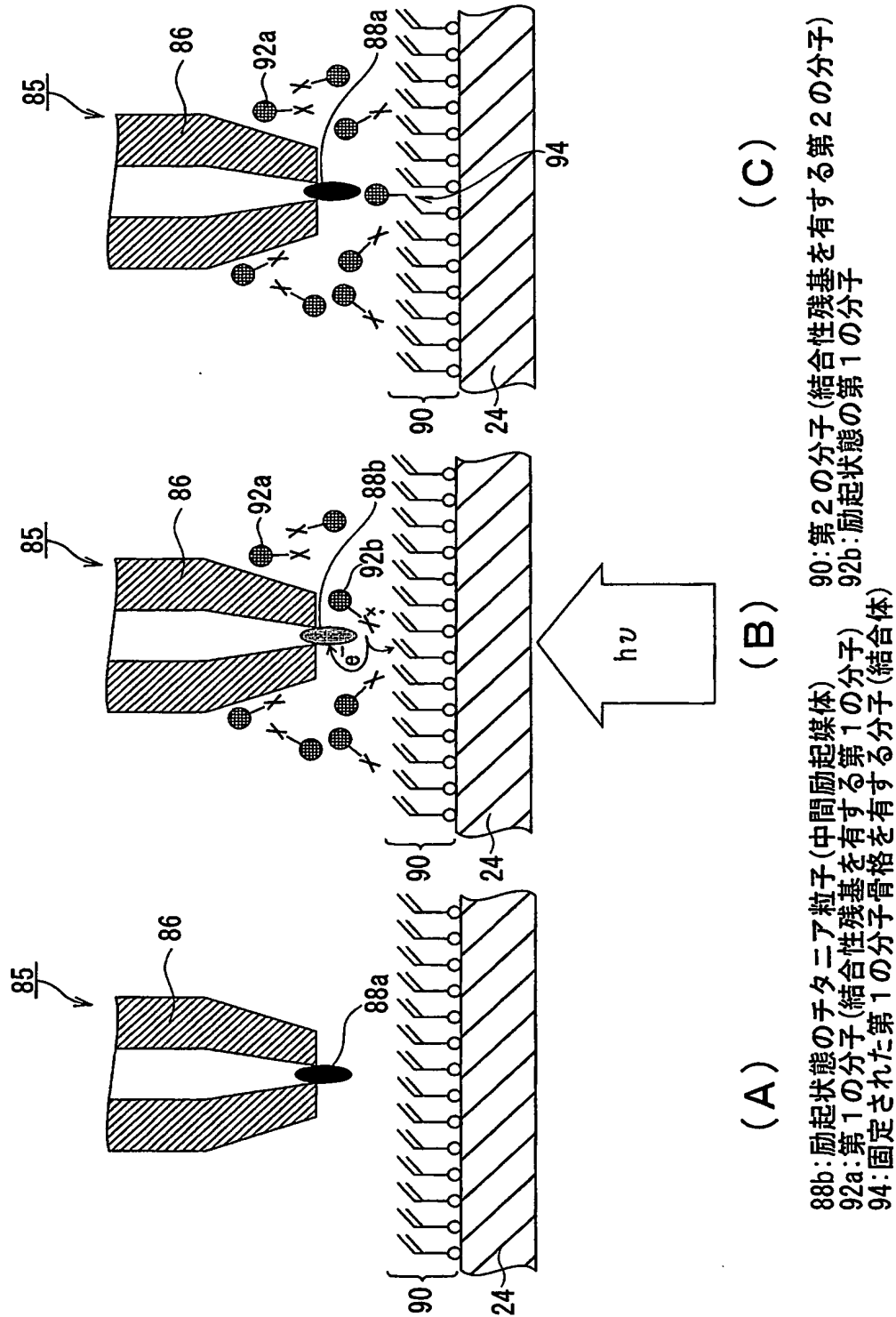
88a: チタニア粒子 (中間励起媒体)

86: 支持体

200: 分子結合装置

この発明の第 3 の実施の形態の分子結合装置

【図 6】



(A)

$$(B)$$

(C)

88b: 励起状態の子タニア粒子 (中間励起媒体)
92a: 第 1 の分子 (結合性残基を有する第 1 の分子)
92b: 励起状態の第 1 の分子
94: 固定された第 1 の分子骨格を有する分子 (結合体)
90: 第 2 の分子 (結合性残基を有する第 2 の分子)

この発明の第3の実施の形態の分子結合方法

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 1分子単位の分解能で分子同士の結合あるいは分子の配置を行う。

【解決手段】 金線からなる支持体12に固定された、中間励起媒体としての光増感分子であるN-[3- {3, 5-ビス {3, 5-ビス [3, 5-ビス (4-メルカプトベンジルチオ) ベンジルチオ} ベンジルチオ} ベンジルオキシ} -プロピオニール-4-ニトロ-1-ナフチルアミン18aに対して外部エネルギーを供給して励起三重項状態の光増感分子18bとすることにより、当該光増感分子から結合性残基を有する第1の分子28aに対して励起三重項エネルギー移動を発生させる。こうして、励起三重項エネルギー移動によって励起された第1の分子28bと当該第1の分子と結合されるべき被結合対象物である結合性残基を有する第2の分子30とを結合させる。

【選択図】 図4

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-122629
受付番号	50300704966
書類名	特許願
担当官	大竹 仁美 4128
作成日	平成15年 5月 1日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成15年 4月25日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 3 - 1 2 2 6 2 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[3 0 1 0 2 2 4 7 1]

- | | |
|----------|-------------------------|
| 1. 変更年月日 | 2 0 0 1 年 4 月 2 日 |
| [変更理由] | 新規登録 |
| 住 所 | 東京都小金井市貫井北町 4 - 2 - 1 |
| 氏 名 | 独立行政法人通信総合研究所 |
| | |
| 2. 変更年月日 | 2 0 0 4 年 4 月 1 日 |
| [変更理由] | 名称変更 |
| 住 所 | 東京都小金井市貫井北町 4 - 2 - 1 |
| 氏 名 | 独立行政法人情報通信研究機構 |